

Die Oberflächenveränderung von
Pulvergemischen im Verlauf
einiger Reaktionen im festen Zustand

von

REINHARD von AMMON

1961

Die Oberflächenveränderung von Pulvergemischen
im Verlauf einiger Reaktionen im festen Zustand

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Reinhard von Ammon

1961



Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h.c. G.-M. S c h w a b
Tag der mündlichen Prüfung: 22.2.61.

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1959 bis
Oktober 1960 im Physikalisch-Chemischen Institut der
Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr.Dr.h.c. G.-M. S c h w a b

möchte ich für seine zahlreichen Anregungen bei der
Anfertigung dieser Arbeit herzlich danken.

Einleitung

In den Jahren von etwa 1920 bis 1945 beschäftigten sich eine ganze Reihe von Forschern mit dem Gebiet der chemischen Reaktionen im festen Zustand, dessen Entdeckung damals ja auch noch gar nicht lange zurücklag, denn der Grundsatz : "corpora non agunt nisi fluida" war so fest mit der chemischen Vorstellungswelt verwurzelt, daß er lange die Wissenschaft am Zugang zu diesem Gebiet hinderte. Vor allem Namen wie Tammann, Jander, Fischbeck, Hedvall und Hüttig sind damit eng verknüpft. In einer großen Zahl von Veröffentlichungen berichtete besonders der Letztgenannte über systematische Untersuchungen an den verschiedenartigsten Reaktionen, wobei ihn vor allem die im Verlauf dieser Reaktionen auftretenden aktiven Zwischenzustände interessierten. Diese Arbeiten machen geradezu das Lebenswerk Hüttigs aus. Seit seinem Tode im Jahre 1957 ging die Zahl der Veröffentlichungen auf diesem Gebiet jedoch stark zurück, wenngleich die Technik sich gewisser Festkörperreaktionen in einem Maße angenommen hatte, wie es nicht zu erwarten gewesen war. Man denke nur an die Pulvermetallurgie. Auch bei der Herstellung von Katalysatoren beanspruchen die aktiven Zustände, wie sie bei den Mischkontakten auftreten (strukturelle und synergetische Verstärkung), größtes Interesse.

Trotz ihrer interessanten Ergebnisse konnten die Arbeiten der Hüttig'schen Schule noch keine endgültige Klarheit über die Elementarvorgänge bei derartigen Reaktionen bringen. In der Zwischenzeit haben sich jedoch die Möglichkeiten der experimentellen Methodik weiter vergrößert. Daher lag es nahe, einige dieser Untersuchungen wieder aufzunehmen.

Da die einzelnen Prozesse der Festkörperreaktionen pulverförmiger Komponenten über die Oberflächen der Teilchen verlaufen, war es seit je ein Ziel, dies Oberflächenverhalten näher kennen zu lernen. Mit der B.E.T.-Methode wurde hier nun endlich ein Standardverfahren geschaffen, welches es ermöglicht, die wirkliche geometrische Oberfläche von Pulvern zu erfassen. Man sollte daher erwarten können, von B.E.T.-Messungen an pulverförmigen Reaktionsmischungen im Verlauf ihrer Erhitzung weitere Aufschlüsse über die Vorgänge, die sich an den Grenzflächen der reagierenden Teilchen abspielen, zu bekommen.

A. Geschichtlicher Rückblick auf die Erforschung der Reaktionen im festen Zustand.

Tammann war wohl der erste, der mit seiner Methode des "stehenbleibenden Rührers" erkannte (Lit.1), daß es im Verlauf des Erhitzens von Pulvern bestimmte charakteristische Temperaturen gibt, bei denen sich ihre Eigenschaften verändern. Da er bemerkte, daß es sich bei einer dieser Temperaturen um dieselbe handelt, bei der merklicher Reaktionsbeginn mit anderen Substanzen einsetzt (dies verfolgte er mittels Leitfähigkeitsmessung), nahm er an, daß es sich hier um die Temperatur des beginnenden Platzwechsels der Atome handeln müsse. Diese Temperatur T_z liegt im allgemeinen bei Metallen im Bereich $\alpha = 0.33$, bei Oxyden im Bereich $\alpha = 0.52$, bei Salzen bei $\alpha = 0.57$ und bei Kohlenstoffverbindungen bei $\alpha = 0.9$ ($\alpha = T_z / T_s$, wobei T_s die absolute Schmelztemperatur bedeutet). Einige Beispiele sind in der Tabelle 1 aufgeführt (Lit.2):

Tab.1

Reaktion				Reaktions- temperatur (°C)	stehenbleiben- der Rührer (°C)
MoO ₃	+	MgO	→ MgMoO ₄	425	435 ± 10
MoO ₃	+	BeO	→ BeMoO ₄	400	435 ± 10
WO ₃	+	MgO	→ MgWO ₄	300	308 ± 20
WO ₃	+	BeO	→ BeWO ₄	300	308 ± 20
WO ₃	+	BaCO ₃	→ BaWO ₄ + CO ₂	300	308 ± 20
CuO	+	WO ₃	→ CuWO ₄	600	566 ± 7
CuO	+	Fe	→ Cu + FeO	610	566 ± 7

Dazu fand Hedvall (Lit.3), daß es außer dieser Temperatur des beginnenden Platzwechsels der Atome noch andere charakteristische Temperaturen gibt, die den Beginn einer Reaktion einleiten können, nämlich die Umwandlungstemperaturen. Bei diesen Temperaturen besitzt das Gitter einen Zustand vorübergehender Auflockerung, sodaß eine erhöhte Reaktionsbereitschaft gegeben ist.

So reagiert z.B. AgNO_3 , welches bei 160° einen Umwandlungspunkt besitzt, mit BaO , SrO und CaO im selben Temperaturgebiet, nämlich bei 170° , während die gleichen Oxyde etwa mit $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ erst wesentlich später, nämlich bei 354° , 461° und 502° reagieren. Diese Umwandlung braucht nicht einmal eine echte Modifikationsänderung zu sein, sondern es genügt bei gewissen Metallen schon (wie bei Cu und Bi), wenn sich die Mosaikstruktur ändert (Lit.4).

Diese Erkenntnisse und seine eigenen ausgedehnten Messungen an den verschiedensten Substanzen, die magnetische Suszeptibilität, katalytische Wirksamkeit, Adsorptionsvermögen, Röntgeninterferenzen, Dichte, Schüttvolumen und Fluoreszenzvermögen im gesamten Bereich bis zum Schmelzpunkt betrafen, führten Hüttig schließlich dazu, sich folgendes Bild des Reaktionsverlaufs zwischen zwei festen pulverförmigen Komponenten zu machen (Lit.5):

1.) Schon durch ein bloßes Vermischen der beiden Pulver bei Raumtemperatur werden im allgemeinen Veränderungen hervorgerufen in der Größe der den Gasen und gelösten Stoffen zugänglichen, bzw. der katalytisch wirksamen Oberfläche. Es kann zur Verstärkung dieser Wirksamkeit kommen, was dann der in der Katalyse bekannten "strukturellen Verstärkung" entsprechen würde. In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle tritt jedoch eine Abschwächung der genannten Eigenschaften auf. Die Berührung der Teilchen kann nämlich so innig sein, daß die zugängliche Oberfläche ganz beträchtlich herabgesetzt wird. Dies hängt von der Oberflächenspannung der Teilchen, wie auch von der Affinität der beiden Komponenten zu einander ab. Hüttig spricht deshalb von einem "Abdeckungseffekt". Dieser nimmt zunächst mit steigender Temperatur noch zu und beeinflusst das Geschehen etwa bis in einen Bereich von $\alpha = 0.23$ einer einzelnen Komponente.

2.) An diesen Bereich schließt sich eine Periode der Aktivierung an, die zur Bildung von Zwittermolekülen und molekularen Oberflächenüberzügen führt. Diese Aktivierung äußert sich in einer Vergrößerung der katalytischen Wirksamkeit und einer Verbesserung der Qualität der adsorbierenden Stellen, wogegen die

Quantität dieser Stellen eher noch abnimmt. Änderungen der magnetischen Suszeptibilität und neue Röntgeninterferenzen sind dagegen noch nicht zu beobachten. Ein Zeichen, daß die Aktivierung nur die Oberfläche und noch nicht das Gitterinnere erfaßt hat, welches ja von diesen Eigenschaften widergespiegelt wird. Die Ursache der Bildung von diesen Zwittermolekülen ist also die beginnende Oberflächendiffusion (Bereich von $\alpha = 0.36$).

Daß die Oberflächenatome infolge der nur einseitigen Bindungen früher Beweglichkeit erlangen können als die Atome im Kristallinnern, war ja schon bekannt. Wie in einigen Fällen mit Elektronenbeugung nachgewiesen wurde, können die Oberflächenatome gering veränderte Gitterabstände, ja sogar regellose Anordnung besitzen (sog. Beilby-Schicht). Daß diese dünne Oberflächenschicht auch tiefer schmelzen kann als der gesamte Kristall, zeigte Lichtenacker sehr eindrucksvoll (Lit.6).

Setzt die Oberflächendiffusion der einen Komponente wesentlich früher ein als die der andern, dann wird es über die Kontaktstellen also zu einer Umhüllung der einen Komponente durch die andere kommen. Da die Molekülstruktur verändert wird, wäre hier auch der katalytische Begriff der "synergetischen Verstärkung" zu gebrauchen.

3.) Eine weitere Temperatursteigerung bewirkt nun (bis $\alpha = 0.45$) eine Verfestigung der zunächst frei beweglichen oder zumindest sehr locker gebundenen Zwittermoleküle und Oberflächenüberzüge mit der Unterlage, was eine Verminderung der Aktivität zur Folge hat. Dies äußert sich in einer Abnahme der Qualität und Quantität aller adsorbierenden Stellen, sowie der katalytischen Wirksamkeit und der Hygroskopizitäten. Ein Beweis hierfür konnte durch Elektronenbeugungsaufnahmen am System $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ gebracht werden, die zeigten, daß das MgO von einem Film einer zur Unterlage orientiert aufgesetzten Substanz vom Spinellgitter überzogen ist (Lit.7).

4.) Bis zu einem Bereich von $\alpha = 0.53$ setzt nun eine zweite Aktivierung als Folge der beginnenden Gitterdiffusion ein. Die Moleküle derjenigen Komponente, die die Platzwechseltemperatur zuerst erreicht, wandern dabei in das Gitter der andern Komponente hinein, lockern dieses dabei auf und bewirken so eine Verstärkung der Qualität der adsorbierenden Stellen und der katalytischen Wirksamkeit. Jetzt können sich auch die magne-

tischen Eigenschaften ändern, die Röntgeninterferenzen der neuen Verbindung sind jedoch noch nicht sichtbar.

5.) In dem nun folgenden Bereich wird die Gitterdiffusion immer schneller fortschreiten, was zur fortgesetzten Bildung von Aggregaten der neuen Verbindung führt, die aber noch fehlerhaft kristallisiert sind, im Anfang dem amorphen Zustand wahrscheinlich näher stehen. Jedenfalls treten hier die neuen Röntgeninterferenzen, wenn auch noch schwach, auf. Die Folge davon ist eine starke Desaktivierung aller sonstigen Eigenschaften, wie katalytischer Wirksamkeit, Sorptionsvermögen usw.

6.) Im Bereich bis $\alpha = 0.8$ werden schließlich die Röntgeninterferenzen der neuen Verbindung immer stärker und schärfer, während die der Einzelkomponenten im gleichen Maße verschwinden, was bedeutet, daß eine Ausheilung der Kristallbaufehler stattfindet und eine Vergrößerung der Kristallite, also bereits eine Rekristallisation. Die Veränderung der anderen Eigenschaften ist auch hier noch nicht abgeschlossen: katalytische Wirksamkeit und Sorptionsfähigkeit sinken weiter ab.

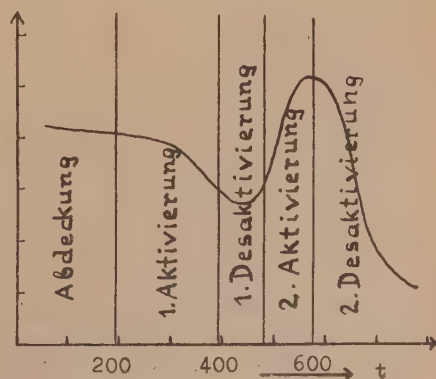
7.) In einigen Fällen ist im Bereich $\alpha > 0.8$ noch eine Reaktivierung als Stadium vor dem Schmelzprozeß zu beobachten.

Graphisch sieht dann der Verlauf etwa der Methanoldampf-Adsorption im System $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ bei verschiedener Vorerhitzung folgendermaßen aus (Abb. 1, Lit.8):

Natürlich sind diese Aktivierungen und Desaktivierungen die Folge von mehreren konkurrierenden Elementarprozessen. Deshalb können sich die einzelnen Perioden oft stark überlappen, es können die Maxima und Minima verdeckt werden oder überhaupt nicht in Erscheinung treten.

Es wurden eine ganze Reihe von Versuchen unternommen, die Oberflächenveränderungen im Verlauf von Festkörperreaktionen zu erfassen. Besonders elegant ist z.B. die von O.Hahn

Abb.1



entwickelte Emaniermethode zur Bestimmung der Oberflächenaktivität (Lit.9). Dabei dient die entweichende Menge des Edelgases Emanation, welches von vorher der Substanz in Spuren beigemengten Radio-Thor gebildet wird, als Maß der Oberflächengröße, denn es kann zunächst nur das Gas, welches an der Oberfläche bzw. am Grunde von Poren gebildet wird, entweichen. Mit der Auflockerung des Gitters bei höheren Temperaturen entweicht aber natürlich auch das im Gitter eingeschlossene Gas. Hier gibt diese Methode also nicht mehr die wahre Oberflächengröße wieder. Ein Vorteil der Methode liegt jedoch darin, daß man bei allen Temperaturen messen kann und die Substanz nicht erst wieder abkühlen muß, wodurch wieder Veränderungen eintreten können.

Andere Methoden, wie etwa die von Paneth und Vorwerk (Lit. 10) oder die von Starke (Lit.11) leiden unter dem Nachteil, daß sie die Adsorption bestimmter Substanzen in Lösung als Maß der Oberflächengröße nehmen, was auch keine zuverlässigen Werte ergibt, da das Lösungsmittel die Oberflächeneigenschaften bereits verändern kann.

Hüttig, der aus der Methanoldampf-Adsorption bei Raumtemperatur auf die Oberflächeneigenschaften schloß, war wohl der erste, der den Versuch machte, die Qualität und die Quantität der adsorbierenden Stellen von einander zu unterscheiden. Ganz abgesehen davon, daß er nur relative, keine absoluten Größen erhalten konnte, mußte er die beiden Größen aus einer einzigen Adsorptionsisotherme entnehmen. Er tat dies, indem er annahm, daß in der reziproken Langmuir-Gleichung

$$\frac{p}{n} = \frac{p}{k} + \frac{1}{k \cdot K}$$

der Wert k ein Maß für die Anzahl und K ein Maß für die Güte der adsorbierenden Stellen darstellt. Diese Annahme ist jedoch sicher sehr grob und trifft wohl in allen Fällen auch nicht genau zu.

Deshalb mußte die B.E.T.-Methode ein ideales Mittel sein, um einmal allein die geometrische Oberfläche als absolute Grösse, also die Anzahl der adsorbierenden Stellen im Hüttig'schen Sinn zu erfassen. Bei einigen Reaktionen, wie Sinterprozessen, der Spinell- und der Wolframatbildung, sowie bei einigen doppelten Umsetzungen wurde dies von Marhenkel (Lit.12) und Köhler (Lit.13) an diesem Institut schon getan. In diesen Arbeiten wurden

einige Reaktionen gefunden, die ähnlich wie die Hüttig'schen Ergebnisse Maxima der Oberflächengröße im Bereich der Reaktions-temperatur aufwiesen, während andere Reaktionen wiederum nur eine monotone Abnahme mit steigender Temperatur zeigten.

B. Die Meßmethode.

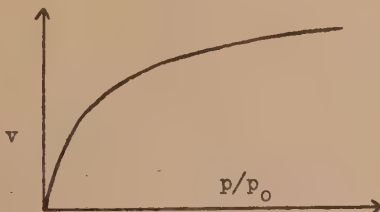
1.) Die B.E.T.-Theorie.

Die in der vorliegenden Arbeit angewendete Methode zur Oberflächenbestimmung mittels Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (B.E.T.) ist seit etwa zwei Jahrzehnten die Standardmethode für derartige Messungen (Lit.14-18). Dazu kam es nicht etwa, weil sie auf einer fehlerfreien Theorie beruhen würde. Dies ist keineswegs der Fall. Der Vergleich der Ergebnisse nach B.E.T. mit anderen Methoden zur Oberflächenbestimmung, die auf völlig anderen Prinzipien beruhen, z.B. derjenigen nach Harkins und Jura (Lit.19) oder derjenigen nach Gregg (Lit.20) erwies, daß die Vereinfachungen des B.E.T.-Modells offenbar nur sehr wenig Einfluß auf die Meßergebnisse ausüben, sodaß die B.E.T.-Oberflächen mit Stickstoff als Adsorptiv "die besten sind, die gegenwärtig erhalten werden können" (Hill, Lit.21). Es sei daher kurz auf die Grundlagen der B.E.T.-Gleichung eingegangen.

Langmuir hat eine der ersten und auch brauchbarsten Adsorptionsgleichungen kinetisch abgeleitet (Lit.22). Durch spätere thermodynamische (Volmer) und statistische Ableitungen (Fowler), die zum selben Ergebnis führten, wurde ihre Richtigkeit bestätigt. Er betrachtete jedoch nur die Adsorption einer einzigen Molekülschicht, wie es bei der Chemisorption der Fall ist, deren Isotherme das bekannte Aussehen der Abb.2 hat.

Bei tieferen Temperaturen und höheren Drucken hört die Adsorption nicht nach Vollen-
dung der ersten Schicht auf,
sondern es bilden sich noch
mehrere Schichten aus, bis
schließlich Kapillarkonden-
sation einsetzt. Dies ist

Abb.2



der Fall bei der physikalischen Adsorption, die normalerweise folgenden S-förmigen Verlauf der Isotherme mit asymptotischer Annäherung an die Ordinate beim relativen Druck $p/p_0 = 1$ zeigt (Abb.3).

(p_0 bedeutet den Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs bei der Meßtemperatur).

Bei Stickstoff ist die erste Schicht in der Nähe vom rel.

Druck $p/p_0 = 0.1$ adsorbiert, um den sog. B-Punkt von Brunauer, Emmett und Teller, der als untere Begrenzung des mittleren linearen Teils einer Iso-

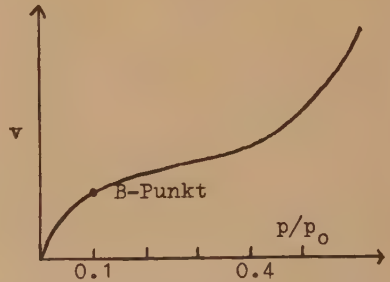
therme definiert ist, während Kapillarkondensation um $p/p_0 = 0.4$ einsetzt. Brunauer, Emmett und Teller entwickelten als Verallgemeinerung der Langmuir'schen Theorie eine kinetische Ableitung ihrer Gleichung, Hill (Lit.23) hat später eine statistische gegeben. Es wurden dabei folgende vereinfachende Annahmen gemacht:

- 1.) Die Oberfläche des Adsorbens ist homogen; die Plätze der ersten Schicht sind also alle gleichwertig, wobei keine Wechselwirkung zwischen den Molekülen stattfinden soll.
- 2.) Jede Molekel der ersten Schicht ist ein möglicher Platz für die Adsorption einer Molekel der zweiten Schicht usw.
- 3.) Die Adsorptionswärme der Molekeln der zweiten und folgenden Schichten ist gleich der Verdampfungswärme der Flüssigkeit. Die Molekeln sollen also die Zustandsfunktion einer Flüssigkeit besitzen. Das bedeutet, daß die van der Waals'schen Kräfte der Adsorption nur bis zur ersten Schicht reichen sollen. Anschaulich könnte man sich also eine Ansammlung von Molekülsäulen vorstellen, die jedoch untereinander keine Wechselwirkung haben.

Mit diesen Annahmen kamen die Autoren zu folgender Gleichung:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m \cdot c} + \frac{(c - 1) \cdot p}{v_m \cdot c \cdot p_0}$$

Abb.3



Dabei bedeutet v_m das zu einer monomolekularen Bedeckung erforderliche Gasvolumen, v das auf Standardbedingungen umgerechnete Gasvolumen, welches beim Druck p und der Temperatur T adsorbiert wird und c eine Konstante, die folgendem Wert entspricht:

$$c = e^{(E_1 - E_L)/R \cdot T}$$
, wobei E_1 die Adsorptionswärme der ersten Schicht und E_L die Verdampfungswärme des Adsorptivs darstellt. Die graphische Abbildung dieser Gleichung ist gewöhnlich linear im Gebiet $p/p_0 = 0.05 - 0.35$. Trägt man nun die Adsorptionswerte in ein Koordinatensystem mit der Ordinate $p/v(p_0 - p)$ und der Abszisse p/p_0 ein, so kann man nach $v_m = 1/a+b$, wobei $a = 1/v_m \cdot c$ der Ordinatenabschnitt und $b = (c-1)/c \cdot v_m$ die Neigung der erhaltenen Geraden ist, die zur vollständigen monomolekularen Bedeckung benötigte Adsorptivmenge berechnen. Multipliziert man diesen Wert mit dem Oberflächenbedarf von 1 cm^3 Stickstoff (4.36 m^2) unter Normalbedingungen, so erhält man den Teil der Oberfläche, welcher der Stickstoffadsorption zugänglich ist. Für Stickstoff wurde dabei ein Flächenbedarf von $16.2 \text{ Å}^2/\text{Molekel}$ angenommen.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die bedeutenden Fehler dieser Theorie auszumerzen. So berücksichtigte Zettlemoyer (Lit.24) die Heterogenität der Oberfläche. Hill (Lit.25) versuchte den vielleicht größten Fehler, nämlich die Vernachlässigung der horizontalen Wechselwirkung in allen Schichten zu verbessern. Auch sein Modell stellt jedoch noch immer eine Vereinfachung dar; bei ihm hat jede Molekel sechs Nachbarn, während es bei B.E.T. nur deren zwei sind. Andere Modifikationen der Gleichung, die eine Wiedergabe der Isotherme in einem größeren Druckbereich zum Ziel haben, stammen von Anderson (Lit.26) und von Halsey (Lit.27). Auch Hüttig (Lit.28) entwickelte eine Gleichung, die derjenigen von B.E.T. ziemlich ähnlich ist, die aber von Hill (Lit.29) heftig kritisiert wurde. (Eine sehr gute Zusammenstellung dieser und aller anderen Modifikationen der B.E.T.-Gleichung findet sich bei Nasini und Saini (Lit.30)). Alle diese Modifikationen erkaufen jedoch die bessere Annäherung an die Wirklichkeit mit zum Teil größerer Kompliziertheit, sodaß dieser Vorteil durch den Nachteil des größeren rechne-

rischen Aufwandes überkompensiert wird. Wir verwenden daher, wie allgemein üblich, in dieser Arbeit nur die ursprüngliche B.E.T.-Gleichung.

2.) Die Apparatur.

a) Beschreibung.

Die Messung der adsorbierten Gasmenge erfolgte volumetrisch. Nach der Abb.4 sei kurz die Meßanordnung beschrieben:

Zum Evakuieren diente eine Ölschieber-Vorpumpe und eine dreistufige Quecksilber-Diffusionspumpe, die ein Vakuum von 10^{-6} Torr erreichte. Für die Vakuummessung wurde das McLeod-Manometer M_1 verwendet.

Der Gasdruck im Meßteil wurde am U-Rohr-Manometer M_2 abgelesen. Die Gasbürette bestand aus sechs mit einander verbundenen Glaskugeln, die zum Schutz vor Temperaturschwankungen mit einem Glasmantel umgeben waren. Das Quecksilberniveau in der Bürette konnte durch Außenluftdruck oder Vorvakuum im Niveaugefäß N auf die gewünschte Höhe gebracht werden.

Vor dem Adsorptionsgefäß A war eine Goldfolie angebracht, um das Eindringen von Quecksilberdämpfen zu verhindern. Das Adsorptionsgefäß bestand wegen der Anwendung höherer Temperaturen aus Quarz. Zum Erhitzen der Substanzen wurde ein elektrischer Ofen über A geschoben. Dabei wurde der Schliff S mit Wasser durchflossenen Bleischlangen gekühlt. Der Kolben K_3 enthielt nachgereinigten Elektrolyt-Wasserstoff, der im Fall der Metallpulver als Sinteratmosphäre diente. Alle Rohrleitungen zwischen den Hähnen H_{1-4} waren zur Unschädlichmachung von kurzzeitigen Temperaturschwankungen mit einer isolierenden Schnur umwickelt.

Der verwendete nachgereinigte Bombenstickstoff wurde noch über einem Turm von BTS-Katalysator der Fa. BASF bei 150° gereinigt und das dabei entstehende Wasser in zwei Kühlfallen ausgefroren. Die Massenspektrometrische Untersuchung des so gereinigten Stickstoffs ließ keine Verunreinigungen mehr erkennen. Das Gas wurde in den Vorratskolben K_1 und K_2 aufbewahrt. Der Gasdruck in diesen Kolben konnte am Manometer M_3 abgelesen werden.

b) Eichung der Apparatur.

Für die Berechnung der adsorbierten Menge mußte das "tote Volumen", d.h. das Volumen der Rohrleitungen, der Bürette und des Adsorptionsgefäßes genau bekannt sein.

Die Volumina der Kugelbürette waren durch genaues Abwiegen der die Kugeln ausfüllenden Quecksilbermengen bestimmt worden und wurden aus der Arbeit von Marhenkel (Lit.12) entnommen:

$$K_1 = 10.31, K_2 = 9.80, K_3 = 9.47, K_4 = 18.24, K_5 = 48.19, \\ K_6 = 110.13 \pm 0.02 \text{ cm}^3, \text{ Gesamtvolumen } V_B = 206.41 \pm 0.04 \text{ cm}^3.$$

Das Ausgangsvolumen ist begrenzt durch die Hähne H_1 und H_2 , oberste Bürettenmarke und Nullpunkt des Manometers M_2 . Zur Bestimmung des Manometervolumens mußte der Querschnitt des Rohres q bekannt sein. V_1 wurde dann nach folgender Formel (ideales Gasgesetz) berechnet:

$$V_1 = \frac{p_1(V_B^1 + \Delta V_1) - p_2(V_B^2 + \Delta V_2)}{p_1 - p_2}$$

Dabei bedeuten: V_B^1 und V_B^2 die Bürettenvolumina vor und nach der Veränderung des Quecksilberniveaus und ΔV_1 und ΔV_2 die Volumina des Manometerrohres, die durch die Verdrängung des Quecksilbers dem Gas zugänglich werden.

Die Werte $q = 0.708 \text{ cm}^2$ und $V_1 = 36.9 \text{ cm}^3$ wurden ebenfalls von Marhenkel übernommen, da an diesen Teilen der Apparatur nichts verändert wurde.

Das Endvolumen V_2 ist begrenzt durch die Hähne H_1 , H_3 und H_4 , oberste Bürettenmarke und Nullmarke des Manometers. In das Anfangsvolumen V_1 wurde bis zum Druck p_1 Gas aus K eingelassen. Nach Öffnen von H_2 dehnte sich das Gas auf das Volumen V_2 mit dem Druck p_2 aus. V_2 war dann nach dem idealen Gasgesetz wie folgt zu berechnen:

$$V_2 = \frac{p_1}{p_2} \cdot (V_1 + \Delta V_1) - \Delta V_2$$

Bestimmung des auf -195.8°C gekühlten Volumens des Adsorptionsgefäßes A:

Die Adsorptionsisothermen wurden bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs aufgenommen. Zu diesem Zweck wurde A

teilweise in ein Dewar-Gefäß mit flüssigem Stickstoff eingetaucht. Der Gasdruck erniedrigte sich dabei natürlich, was in der Rechnung zu berücksichtigen ist. Während der Messung mußte der Spiegel des flüssigen Stickstoffs peinlich genau auf einer markierten Höhe des Dewar-Gefäßes gehalten werden. Die Berechnung erfolgte nach der Gleichung:

$$V_a = \frac{T_N}{T_R - T_N} \cdot \left[\frac{p_1}{p_2} (V_2 + \Delta_1 V_2) - (V_2 + \Delta_2 V_2) \right]$$

Dabei bedeutet : T_R = Raumtemperatur in $^{\circ}\text{K}$, T_N = Temperatur des flüssigen Stickstoffs (77.4°K). Es wurde darauf verzichtet, die Temperatur des flüssigen Stickstoffs mit einem Gas-thermometer zu messen.

3.) Der Verlauf des Messung.

a) Vorbehandlung des Adsorbens.

Der eigentlichen Messung ging eine Entgasung des Adsorbens voraus. Alle Metall- und Oxydpulver sind bekanntlich mit einer Gashaut bedeckt, die oft eine beträchtliche Dicke erreichen kann. So stellten z.B. Hüttig, Schreiner und Klein (Lit.31) fest, daß ein Kupferpulver beim Erhitzen im Vakuum bis zum Schmelzpunkt eine Gasmenge abgibt, die das 23-fache derjenigen beträgt, die zu einem monomolekularen Belag der Oberfläche notwendig wäre. Sie schlossen daraus, daß die Adsorptionswerte, die mit einem bei Raumtemperatur entgasten Pulver erhalten werden, sich nicht auf die eigentliche Adsorbensoberfläche beziehen, sondern auf eine Fläche, auf der sich bereits mehrere Molekülschichten eines Fremdgases befinden. Die Ausstoßung der Gase erfolgt dann, wie Hüttig und Bludau (Lit.32) fanden, bevorzugt bei Temperaturen, die in den Gebieten der beginnenden Oberflächen- und Gitterdiffusion liegen.

Trotzdem mußte in dieser Arbeit auf ein Ausheizen verzichtet werden, da dies die Pulver in unerwünschter Weise verändert hätte. So wurden die Adsorbentien jeweils 2-3 Stunden bei Raumtemperatur bei einem Vakuum von 10^{-5} - 10^{-6} Torr entgast. Bei den verwendeten Metall- und Oxydpulvern, die alle

keine Porosität besitzen, genügte diese Prozedur auch vollständig, wie Vorversuche bei verschiedenen Vakua und Temperaturen zeigten. Auch Hersch (Lit. 33) gibt an, daß bei B.E.T.-Messungen an Metallpulvern ein Vakuum von 10^{-2} Torr genüge. Er fand dabei eine Reproduzierbarkeit von 3 % im Vergleich zu Proben, die bei 10^{-5} Torr entgast waren. Nur bei Aktivkohle, die wegen ihrer Porosität bekanntlich nur durch langes Ausheizen bei sehr hohen Temperaturen von festgehaltenen Gasen befreit werden kann, wurde die gemessene Oberflächengröße nach dem Ausheizen größer als nach dem Entgasen bei Raumtemperatur.

b) Aufnahme der Adsorptionsisotherme.

Nach dem Entgasen wurde das Gefäß A bis zu der bestimmten Marke in flüssigen Stickstoff getaucht. Aus K wurde Stickstoff in das Ausgangsvolumen V_1 gegeben und der Druck p_a am Manometer M_2 abgelesen. Durch Öffnen von H_2 konnte der Stickstoff sodann mit dem Adsorbens in Berührung gebracht werden. Beim ersten Adsorptionsstoß stellte sich das Gleichgewicht nach ca. 20-30 Minuten ein, später wesentlich schneller. Dann wurde H_2 wieder geschlossen und dasselbe Verfahren noch einige Male (im allgemeinen noch dreimal) wiederholt. Für schnell auszuführende Reihenbestimmungen genügte oft ein einziger Meßpunkt zur Errechnung der Oberflächengröße. Das war jedoch nur dann ohne großen Fehler möglich, wenn die B.E.T.-Gerade die Ordinate in der Nähe des Ursprungs schnitt, d.h. wenn die Konstante c genügend groß war, was bei den meisten der verwendeten Substanzen zutraf.

c) Auswertung der Meßgrößen.

Die Errechnung des adsorbierten Volumens gestaltete sich wie folgt:

Vor dem Öffnen von H_2 verteilte sich die Gasmenge folgendermaßen:

- 1.) Die Gasmenge in $V_1 + V_B$ (Anfangsvolumen und Bürette) bei Raumtemperatur;
- 2.) Das Restgas vom vorhergegangenen Adsorptionspunkt $V_2 - V_1 - V_a$ (V_2 = Endvolumen, V_a = Volumen des Adsorptionsgefäßes)

bei Raumtemperatur;

- 3.) Das Restgas vom vorangegangenen Adsorptionspunkt in $V_a - V_w$ (V_w = Gerüstvolumen des Adsorbens G(Gewicht)/d(Dichte)) bei T_N (= Temperatur des flüssigen Stickstoffs).

Nach Einstellen des Gleichgewichts setzte sich die gleiche Gasmenge so zusammen:

- 4.) Die Gasmenge in $V_2 + V_B - V_a$ bei T_R ;

- 5.) Die Gasmenge in $V_a - V_w$ bei T_N ;

- 6.) Die adsorbierte Gasmenge φ .

Da 1. + 2. + 3. = 4. + 5. + 6., ergibt sich nach dem idealen Gasgesetz :

$$\frac{p_a(V_1 + V_B + \Delta V_1)}{R T_R} + \frac{p'(V_2 - V_a - V_1)}{R T_R} + \frac{p'(V_a - V_w)}{R T_N}$$

$$= \frac{p(V_2 + V_B - V_a + \Delta V_2)}{R T_R} + \frac{p(V_a - V_w)}{R T_N} + \varphi.$$

Für das adsorbierte Gasvolumen unter Normalbedingungen ergibt sich sodann:

$$= \frac{273.2}{760 \cdot G} \cdot \left[\frac{p_a(V_1 + V_B + \Delta V_1) + p'(V_2 - V_a - V_1)}{T_R} - \frac{p(V_2 + V_B - V_a + \Delta V_2)}{T_R} - \frac{(p - p')(V_a - V_w)}{T_N} \right].$$

Für das gesamte, beim Druck p adsorbierte Gasvolumen gilt:
 $v = \varphi + v'$, wobei v' das beim Druck p' adsorbierte Volumen bedeutet (beim vorangegangenen Adsorptionspunkt). Aus den für φ erhaltenen Werten wurden dann die für die graphische Darstellung nötigen Größen erhalten, etwa nach folgendem Schema (Tab.2). Beim Auftragen des Diagramms $p/v(p_0 - p)$ gegen p/p_0 ergibt sich daraus eine Gerade (Abb.5), deren Ordinatenabschnitt a und Neigung b abgelesen werden kann.

Tab. 2

Wolfram-Pulver.

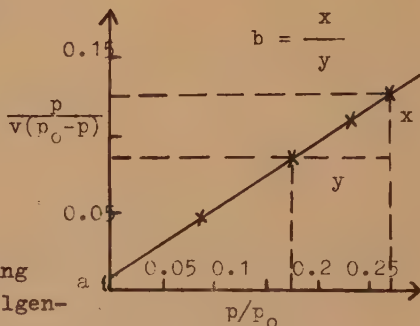
p	φ	v	$p_0 - p$	$p/v(p_0 - p)$	p/p_0
59.8	1.966	1.966	652.2	0.0466	0.084
122.7	0.470	2.437	589.3	0.0854	0.172
162.9	0.275	2.712	549.1	0.1094	0.228
192.8	0.224	2.936	519.2	0.1265	0.271

Abb. 5

$$v_M = \frac{1}{a + b} = \frac{1}{0.011 + 0.425}$$

$$= 2.29 \text{ cm}^3;$$

$$S = 4.36 \cdot 2.29 = 10.0 \text{ m}^2/\text{g}.$$



d) Fehlerbetrachtung.

Die in der B.E.T.-Gleichung enthaltenen Größen sind mit folgenden Fehlern behaftet:

$$G = \pm 0.01\text{g}; p, p', p_a: \pm 0.2 \text{ Torr}; T_R: \pm 1^\circ\text{K}; V_1, V_2, V_a: \pm 0.2 \text{ cm}^3; V_B: \pm 0.04 \text{ cm}^3; V_w: \pm 0.1 \text{ cm}^3.$$

Mit diesen Werten wurde in einigen Fällen der Fehler der errechneten v_M -Werte nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz bestimmt. Bei Oberflächen in der Größenordnung der verwendeten Pulver ergab sich ein mittlerer Fehler von 3.5 % für den ersten Adsorptionspunkt, für die folgenden 9, 10 und 10.5%. Diese Zunahme kommt daher, daß in dem betreffenden Bereich der Isotherme die adsorbierte Menge jeweils wesentlich kleiner als diejenige des ersten Adsorptionspunkts ist, während der absolute Fehler gleich bleibt. Bei der graphischen Darstellung der Geraden entsteht selbst in Fällen, wo sich die Punkte nicht sehr gut durch eine Gerade verbinden lassen, kein Fehler, der mehr als 10 % beträgt. So kann man den mittleren Fehler, mit dem die gemessenen Oberflächen im Bereich von 3 - 20 m²/g behaftet sind, mit höchstens ± 10 % bezeichnen. Bei porösen Sub-

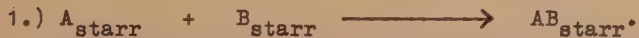
stanzen mit großen Oberflächen ($>100 \text{ m}^2/\text{g}$) verringert sich dieser Fehler bis auf 3 %, während er bei kleinen Oberflächen ($<3 \text{ m}^2/\text{g}$) sehr rasch auf große Werte ansteigt ($\pm 50 \%$), da ja dann die adsorbierte Menge als Differenz zweier großer Zahlen immer kleiner wird. Brunauer (Lit.17, S. 297) gibt als Fehler einer B.E.T.-Messung an: Nicht mehr als 20 % der absoluten Oberfläche und 10 % für die relativen Oberflächen.

4.) Röntgen - Aufnahmen.

Um einen Einblick nicht nur in die Oberflächeneigenschaften, sondern auch in die Gittereigenschaften während des Verlaufs der untersuchten Reaktionen zu bekommen, wurden von einem Teil der Präparate Röntgenaufnahmen gemacht. Für die Anfertigung dieser Debye-Scherrer-Aufnahmen, für die im allgemeinen eine Eisenröhre, in einigen Fällen auch eine Chrom- bzw. eine Kupferröhre verwendet wurde, gebührt Herrn Kaldis besonderer Dank. In zwei Fällen wurden auch Elektronenbeugungsaufnahmen zu Rate gezogen, für deren Anfertigung Frl. Bata zu danken ist.

C. Die Meßergebnisse.

Als erste Gruppe von Reaktionen sollte in Fortführung der Diplomarbeit (Lit.34) die Legierungsbildung von Metallpulvern untersucht werden, also der Reaktionstyp:



Es wurden dabei Systeme gewählt, die einmal vollständige Mischbarkeit, d.h. lückenlose Mischkristallbildung zeigen (Co-Fe, Co-Ni), dann solche, die mehrere intermediäre metallische Phasen bilden (Co-W, Co-Cr und Fe-W) und schließlich eines, welches keinerlei Mischbarkeit im festen wie im flüssigen Zustand aufweist (Cu-W).

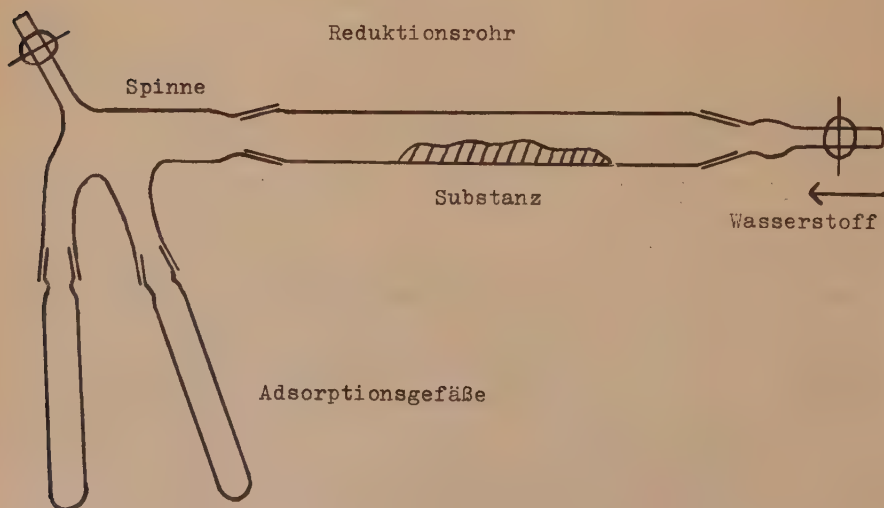
a) Darstellung der Metallpulver.

Da die Oberfläche von feinverteilten Metallpulvern beim Erhöhen der Temperatur sehr rasch abnimmt, mußte die Darstellungs-

temperatur der Pulver möglichst niedrig gehalten und somit in Kauf genommen werden, daß unter Umständen schon von Anfang an aktive Zustände der Einzelkomponenten vorhanden waren, die sich dann mit evtl. auftretenden aktiven Zwischenzuständen beim Erhitzen mit einem zweiten Metall überdecken würden. So achtete Hüttig beim Erhitzen von Oxydgemischen immer darauf, hochgeglühte Ausgangssubstanzen zu verwenden, die "über keinerlei Eigenleben mehr verfügten". Da die Sinterkurven der Einzelkomponenten jedoch gut reproduzierbar sind, wenn die Herstellungsbedingungen genau eingehalten werden, dürfte es bei den untersuchten Zweikomponentensystemen immer möglich sein, neu auftretende aktive Zwischenzustände zu erkennen.

Von den vielen Methoden, feinverteilte Metallpulver darzustellen, ist die Reduktion der Oxyde oder bestimmter Salze im Wasserstoffstrom die einfachste. Da einige der erzeugten Pulver luftempfindlich, zum Teil sogar pyrophor waren (Fe, Ni), wurde ein Reduktionsrohr verwendet (Abb. 6), welches es gestattete, die Pulver nach der Reduktion unter Wasserstoff in das Adsorptionsgefäß zu bringen und dort, ebenfalls unter Wasserstoff, zu mischen.

Abb. 6



Nach Reduktion von Pulver A, die meist nach 12 - 24 Stunden beendet war und durch Wägung sichergestellt wurde (durch Analysen war der Metallgehalt der verwendeten Substanzen genau bekannt), und nach Abkühlen wurde das Pulver durch Neigen des Rohres über die Spinne etwa zu gleichen Teilen auf die beiden Adsorptionsgefäße verteilt (Abb.6). Das eine diente zur Messung des Pulvers A allein, während im anderen die Mischung mit B vorgenommen werden sollte. Noch bei strömendem Wasserstoff wurden beide Gefäße abgenommen, das eine wurde schnell gut verschlossen und gewogen, das andere nach Wägung sofort zur Messung mit der Apparatur verbunden und evakuiert. Mit dem Pulver B wurde dann ebenso verfahren. Das Gefäß mit der Mischung A+B wurde nun nach gutem Verschuß mit einer Schliffkappe und abermaliger Wägung während 15 Stunden durch einen Getriebemotor (2 Umdrehungen/Minute) langsam gedreht. So sollte mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit der Oberflächen ein heftiges Vermischen vermieden werden. Es wurde versucht, das Atom-Mischungsverhältnis jeweils möglichst genau bei 1:1 zu halten.

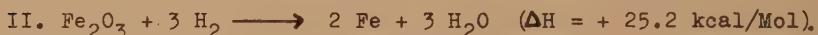
Natürlich ist diese Arbeitsweise nicht absolut luftfrei. Daß sich die Oxydation während des Umfüllens und Mischens jedoch in erträglichen Grenzen hielt, zeigte die Tatsache, daß beim Sintern, welches unter Wasserstoff erfolgte, auch bei höheren Temperaturen nur sehr wenig Wasserstoff verbraucht wurde. Eine überschlagsmäßige Berechnung ergab, daß im schlimmsten Falle die äußersten zehn Atomschichten oxydiert waren, wenn als Korngröße ein Würfel der Kantenlänge 1μ angenommen wurde. Für die Oberflächenmessung mittels physikalischer Adsorption ist es auch völlig gleichgültig, ob einige Stellen an der Oberfläche oxydiert sind, da diese Stellen praktisch ebenso adsorbieren wie die nicht oxydierten. Brunauer (Lit.35 sowie 17, S.309 und 340) meint, daß Oxydation der 5 - 10 äußersten Schichten an Eisen dessen Oberflächengröße nur wenig verändern würde. Das Erhitzen unter Wasserstoff säuberte diese Stellen außerdem wieder, sodaß die Diffusion ungehindert vonstatten gehen konnte.

Bei den Messungen wurde mit Einwaagen von 3 - 10g gearbeitet.

Die drei Pulver Eisen, Kobalt und Nickel wurden durch Zersetzen der Oxalate im Wasserstoffstrom hergestellt: Ni bei 320° ,

Co bei 350° und Fe bei 440°. Die Ausgangssubstanzen waren jeweils Handelspräparate p.a., bzw. wurden, wie im Falle des Eisen-Oxalats durch Fällern aus p.a.-Substanzen selbst hergestellt.

Das verwendete Kupferpulver war ein Handelspräparat der Fa. Merck (p.a.), da es nicht gelang, aus Formiat, Oxyd, Karbonat oder aus Lösung ein feines, oberflächenreiches Pulver darzustellen, welches völlig frei von größeren Klumpen war, so daß es zur innigen Vermischung mit einem anderen Pulver hätte verwendet werden können. Die Reduktion des CuO ist nämlich so stark exotherm (Gleichung I), daß lokale Überhitzung immer ein starkes Sintern verursacht, selbst wenn die Reduktion bei sehr niedriger Temperatur ausgeführt wird. Im Gegensatz dazu ist z.B. die Reduktion von Fe₂O₃ endotherm (Gleichung II).



Erst später wurden wir auf eine Arbeit von Trambouze (Lit.40+41) aufmerksam, in der durch Verdünnen des Wasserstoffs, also ganz vorsichtige Lenkung der Reduktion ein oberflächenreiches Cu-Pulver dargestellt werden konnte (bis zu 16 m²/g).

Wolfram wurde nach Brauer (Lit.42) dargestellt durch Reduktion von WO₃ (chemisch rein, Fa. Riedel/deHaën) mit Zinkpulver im Porzellantiegel bei schwacher Rotglut. Überschüssiges Zink und Zinkoxyd wurden mit verd. Salzsäure herausgelöst. Um noch vorhandene Spuren von Zink zu entfernen, wurde das Pulver noch 5 Stunden im Wasserstoffstrom bei 950° erhitzt, um diese herauszudestillieren. Diesem Verfahren wurde wegen der großen Schnelligkeit der Vorzug gegenüber der Reduktion des WO₃ mit Wasserstoff gegeben, die erst bei 1000° mit ausreichender Geschwindigkeit verläuft.

Chrom wurde nach einer ähnlichen Vorschrift hergestellt (Lit. 42) gemäß folgendem Vorgang:



Die Ausgangssubstanz wurde durch Reduktion von K₂CrO₄ mit Äthanol in Salzsäure erhalten. Die Reinigung des hellgrauen Pulvers erfolgte durch Kochen mit verd. Salpetersäure. Die Reinheit des

Pulvers soll 99.6 % betragen.

b) Das Sintern der Metallpulver.

Das Sintern wurde im Quarzgefäß an der B.E.T.-Apparatur vorgenommen, so daß die Pulver nach dem ersten Evakuieren überhaupt nicht mehr mit Luft in Berührung kamen. Zum Erhitzen wurde ein el. Röhrenofen über das Gefäß geschoben, die Temperatur mit einem Ni-CrNi-Thermoelement gemessen. Das Sintern erfolgte in Wasserstoff-Atmosphäre (ca. 100 Torr), um saubere, oxydfreie Oberflächen zu gewährleisten. Diese Atmosphäre wurde immer gewählt, auch in Fällen, wo eine Säuberung der Oberfläche von Oxydspuren nicht möglich war (z.B. beim Chrom), denn der Einfluß der Sinteratmosphäre auf den Sintervorgang ist ja zur Genüge bekannt. So stellte z.B. Durst fest (Lit. 43), als er die Tammann'schen Rührversuche in etwas modifizierter Weise wiederholte, so daß er im Vakuum oder in verschiedenen Gasatmosphären arbeiten konnte, daß die Platzwechseltemperatur im Vakuum erheblich über derjenigen in Luft liegt. In Wasserstoff-Atmosphäre liegt sie zwischen beiden Werten. Z.B. liegt sie bei Cu-Pulver in Luft bei 203° , in Wasserstoff bei 295° und im Vakuum bei 375° .

Die Dauer des Erhitzens betrug jeweils 15 Stunden. Nach dem Abkühlen wurde das Pulver entgast und einer Messung unterzogen.

c) Die Ergebnisse.

Die Ergebnisse beim Sintern der Einzelkomponenten wurden ausführlich schon in der Diplomarbeit besprochen. Auf eine nochmalige Aufzählung sei daher hier verzichtet.

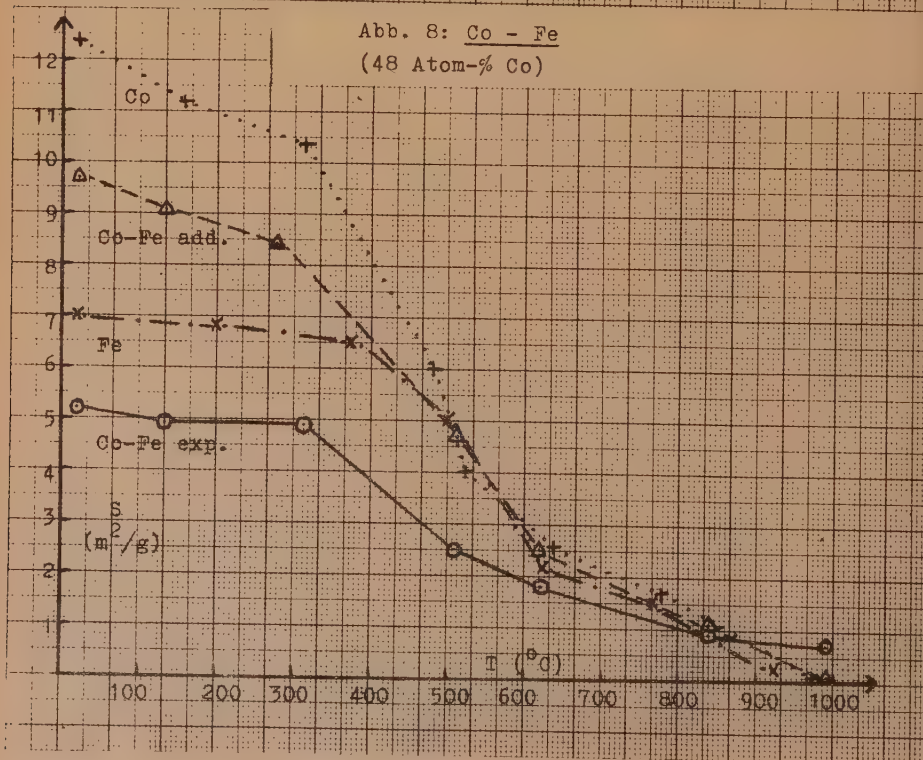
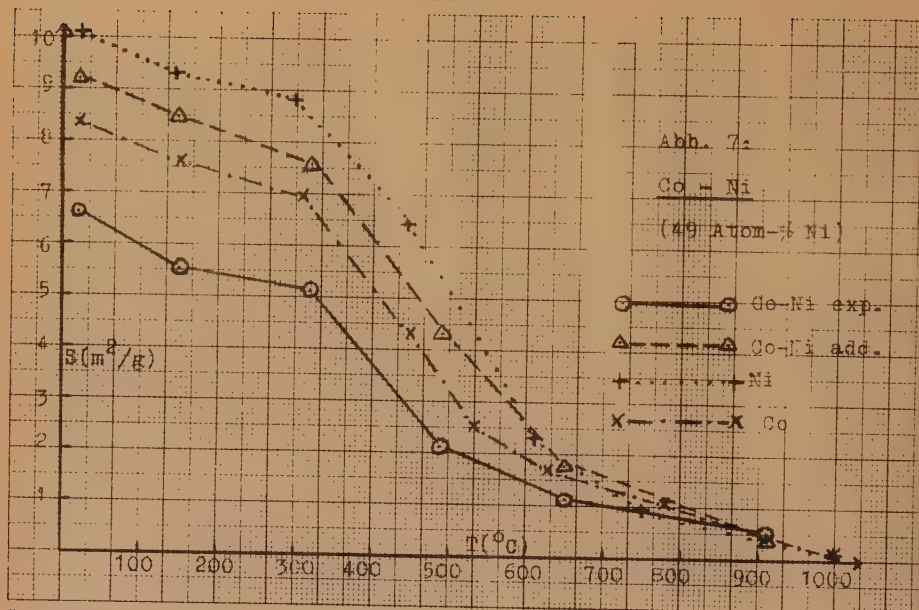
1. Systeme mit lückenloser Mischkristallreihe.

Tab.3: Co - Ni (49 Atom-% Ni).

T ($^{\circ}$ C)	20	150	320	490	650	910
S(m^2/g)	6.6	5.5	5.1	2.1	1.1	0.5

Tab.4: Co - Fe (48 Atom-% Co).

T ($^{\circ}$ C)	20	135	310	510	620	840	990
S(m^2/g)	5.2	4.91	4.88	2.46	1.75	0.9	0.7



Am Schluß waren beide Pulver zu festen Klumpen zusammengesintert.

Trägt man die Vorerhitzungstemperatur gegen die Oberflächengröße auf, so erhält man die Kurven der Abb. 7 und 8. Die gestrichelte Kurve bezeichnet dabei jedesmal die additiven Werte, wie sie sich aus der Summe der beiden Komponenten errechnen, bezogen auf 1 Gramm Mischung. Die ausgezogene Kurve verbindet die gefundenen Werte.

2. Systeme mit intermetallischen Phasen.

Tab.. 5: Co - W (50 Atom-%) (vgl. Abb. 9).

T (°C)	20	160	320	460	630	795	985
S (m ² /g)	4.95	5.2	5.3	4.73	4.5	3.5	0.9

Tab. 6: Fe - W (50 Atom-%). (vgl. Abb. 10).

T (°C)	20	195	380	560	745	865	1010
S (m ² /g)	5.61	5.82	5.44	5.24	4.76	2.48	1.07

Diese Mischung war am Schluß nur zu einem losen Klumpen zusammengebacken, der sich leicht wieder zerdrücken ließ.

Tab. 7: Co - Cr (50 Atom-%) (vgl. Abb. 11).

T (°C)	20	135	320	495	650	860	1020
S (m ² /g)	3.42	3.18	3.32	2.76	2.04	1.32	0.8

Dieses Pulver war am Schluß nur sehr wenig zusammengebacken und wies kaum einen Unterschied gegenüber dem allein gesinterten Chrompulver auf.

3. System ohne jede Mischbarkeit.

Ein System dieses Typs sollte quasi als Blindversuch untersucht werden. Wegen der leichten Zugänglichkeit der Pulver wurde

Tab. 8: Cu - W (50 Atom-%) gewählt (vgl. Abb. 12).

T (°C)	20	140	325	525	700	850	1000
S (m ² /g)	2.00	2.08	2.02	1.83	1.65	1.56	1.24

Abb. 9: Co - W
(50 Atom-%)

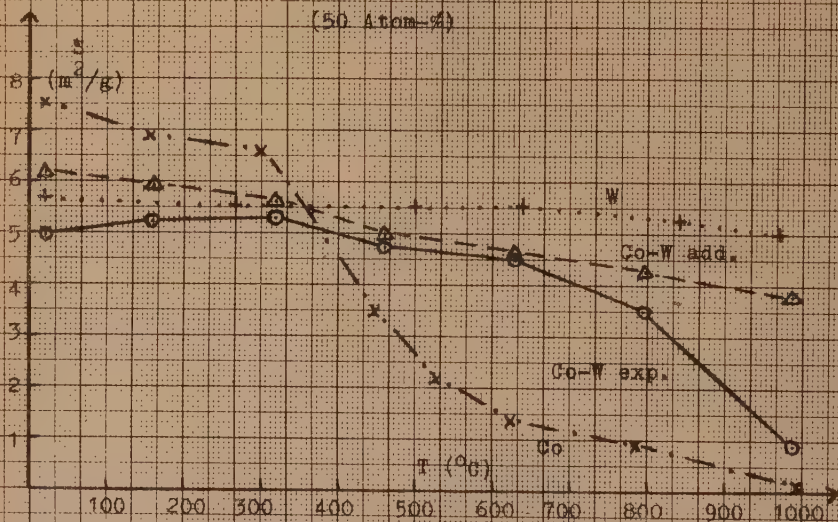
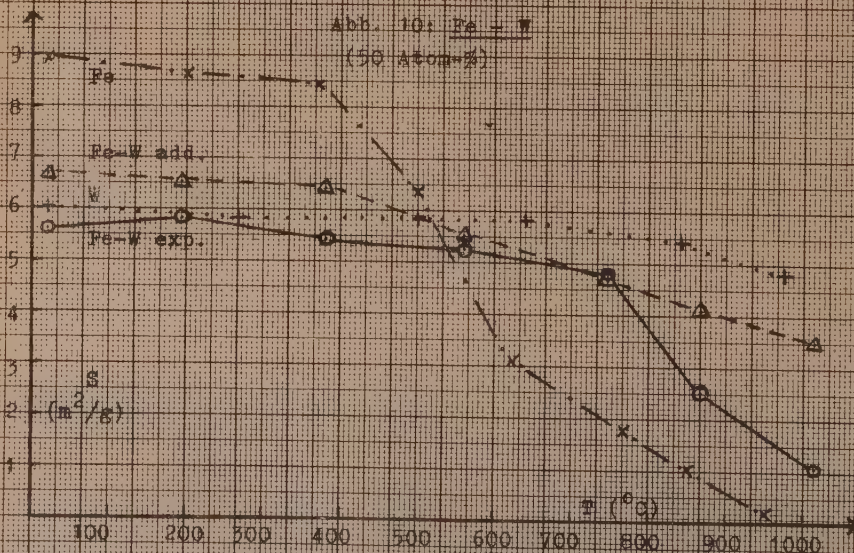
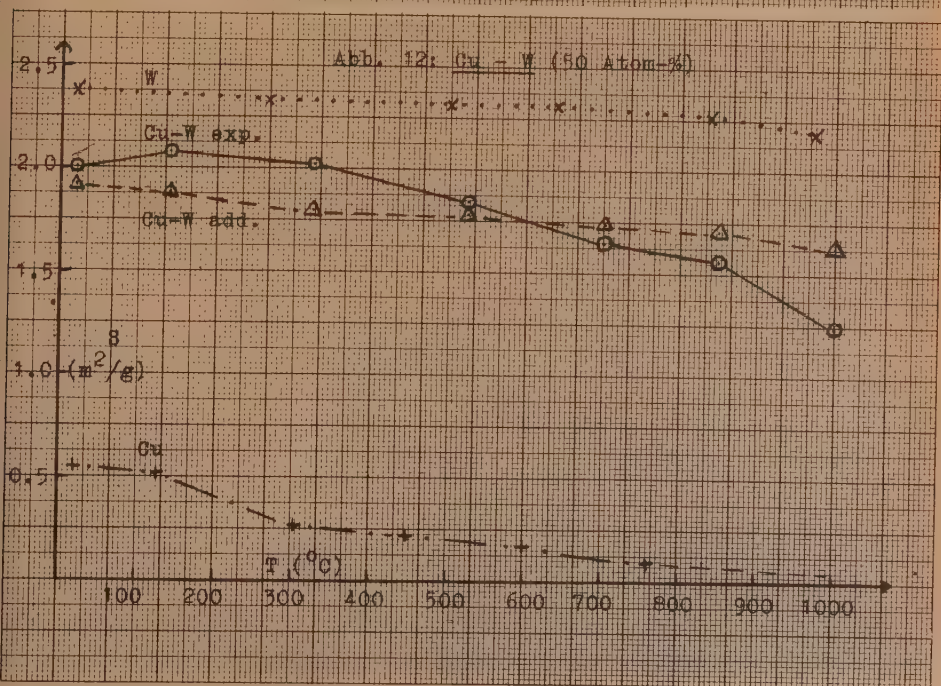
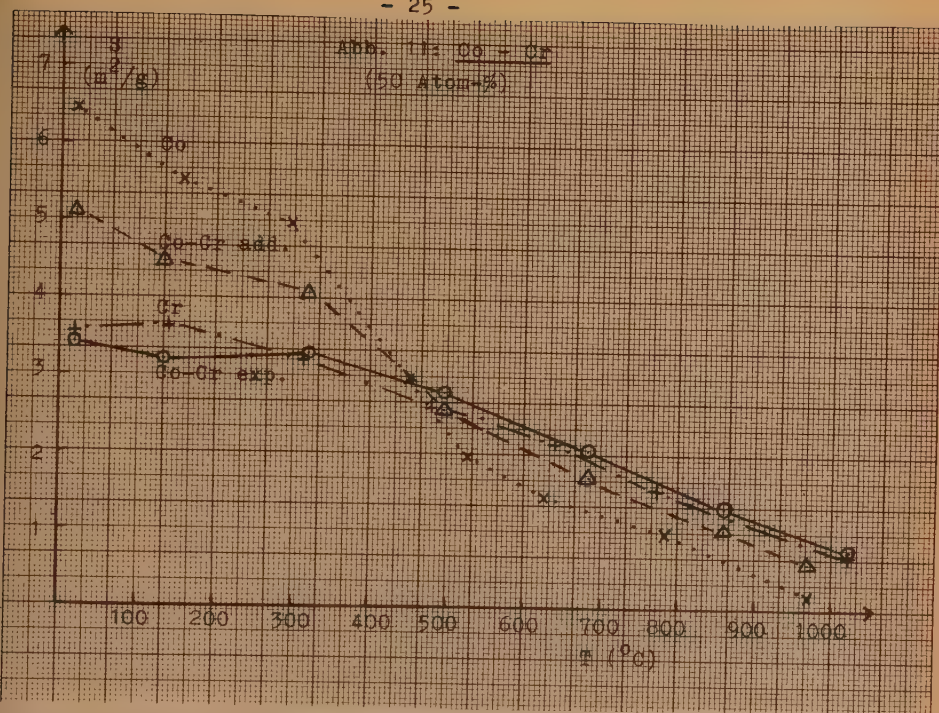


Abb. 10: Fe - W
(50 Atom-%)





Dieses Pulver zeigte am Schluß keinerlei Erscheinung des Zusammenbackens im Gegensatz zu Cu allein, welches bei dieser Temperatur schon zu einem festen Klumpen zusammengesintert ist.

d) Auswertung der Röntgenaufnahmen.

Die Aufnahmen der bei der höchsten Temperatur gesinterten Proben von Co-Ni und Co-Fe zeigen erwartungsgemäß nur noch die Linien der Mischphase: Bei Co-Fe des α -Mischkristalls, der laut Zustandsdiagramm (siehe Abb. 14) bei diesem Mischverhältnis bis 985° stabil ist, mit einer Gitterkonstante von $a = 2.884 \text{ \AA}$. Im Gegensatz dazu besitzt das Fe-Pulver allein eine Gitterkonstante von $2.863 \text{ \AA}$, während Hansen (Lit. 44) $2.866 \text{ \AA}$ angibt. Bei Co-Ni handelt es sich ebenfalls um die α -Phase, da die hexagonale ϵ -Phase, die beim ungesinterten Co allein noch vorhanden ist (siehe Tab.10), im höheren Temperaturbereich und bei höheren Ni-Konzentrationen keine Beständigkeit mehr besitzt. Gitterkonstante der Mischphase: $a = 3.520 \text{ \AA}$; Ni allein: $a = 3.517 \text{ \AA}$ (Hansen: $3.524 \text{ \AA}$); Co allein: $a = 3.540 \text{ \AA}$ (Hansen: $3.552 \text{ \AA}$).

Die gemessenen Werte für die Gitterparameter liegen im allgemeinen tiefer als die in der Literatur angegeben. Diese Beobachtung bei ähnlich hergestellten Pulvern wurde auch schon von Lihl (Lit. 45) sowie von Long, Frazer und Ott (Lit. 46) gemacht. La sich die Gitterkonstante beim Sintern etwas an den Literaturwert annähert, z.B. beim Co von $3.520 \text{ \AA}$ nach der Darstellung bis auf $3.540 \text{ \AA}$ nach dem Sintern, darf wohl angenommen werden, daß dieser Effekt mit den Gitterstörungen der hochaktiven Pulver nach ihrer Darstellung zusammenhängt, die dann beim Sintern allmählich ausheilen.

Der Fehler der gefundenen Werte für die Gitterkonstanten beträgt ca. $\pm 1\%$.

Tab. 9: Ni, bei 960° gesintert; Fe-Strahlung ($\lambda = 1.936 \text{ \AA}$).

I	θ	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	hkl
st	28.5	0.2277	0.2261	111
st	33.5	3046	3016	200
st	51.2	6074	6026	220
ssst	65.8	8320	8292	311
st	72.2	9066	9046	222

Die berechneten $\sin^2\theta$ -Werte wurden aus den Literaturwerten der Gitterkonstanten erhalten.

Die Intensitätsbezeichnungen bedeuten (I = geschätzte Intensität):

s = schwach; ss = sehr schwach; m = mittelstark; st = stark;
sst = sehr stark.

Tab. 10: Co bei 350° dargestellt, Fe-Strahlung.

I	θ	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	hkl
m	27.0	0.2061	0.1984	100 hex.
st	28.8	2321	2228 2261	111 kub. 002 hex.
st	30.5	2576	2549	101 hex.
m	33.7	3079	2974	200 kub.
m	51.0	6040	5945 5952	220 kub. 110 hex.
ss	57.7	7145	7073	103 hex.
ss	63.5	8009	7938	200 hex.
sst	65.4	8267	8170	311 kub. 112 hex.
m	67.7	8560	8503	201 hex.
st	72.2	9066	8912 9040	222 kub. 004 hex.

Tab. 11: Co bei 970° gesintert.

ss	26.7	0.2019	0.1984	100 hex.
sst	28.5	2277	2228	111 kub.
ss	30.6	2591	2549	101 hex.
sst	33.4	3030	2974	200 kub.
sst	50.7	5988	5945	220 kub.
sst	65.0	8214	8170	311 kub.
sst	71.1	8951	8912	222 kub.

Tab. 12: Fe bei 925° gesintert.

sst	28.8	0.2321	0.2281	110
st	42.8	4616	4560	200
sst	55.9	6857	6845	211
sst	72.8	9126	9120	220

Der Befund der Tabellen 10 und 11 stimmt gut mit den Angaben von W. Ludwig (Lit. 36) überein, sowohl was Lage der Reflexe als auch deren Intensität betrifft.

Die kubisch-flächenzentrierte γ -Form des Eisens kann bei Raumtemperatur nicht erhalten werden, nach Hansen (Lit. 44) auch nicht durch drastisches Abschrecken.

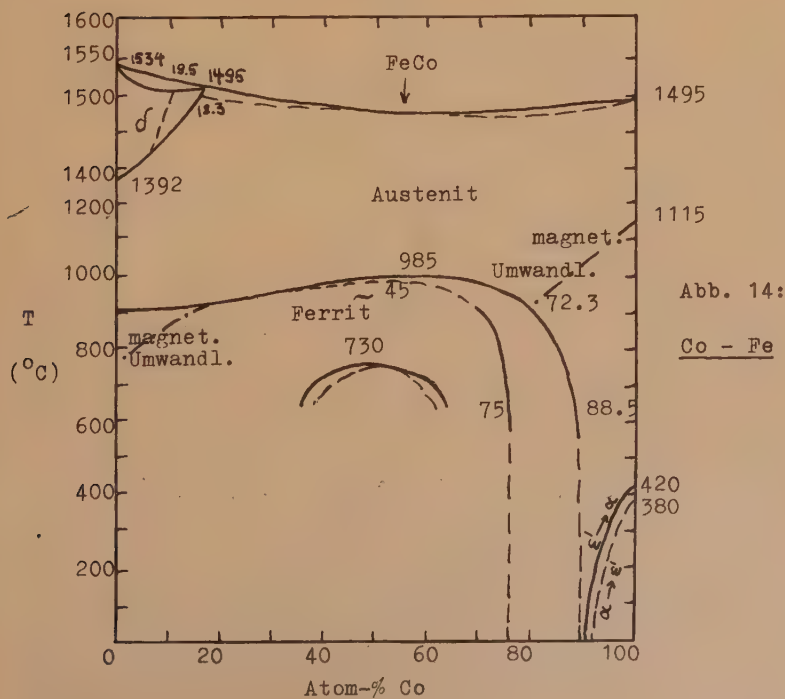
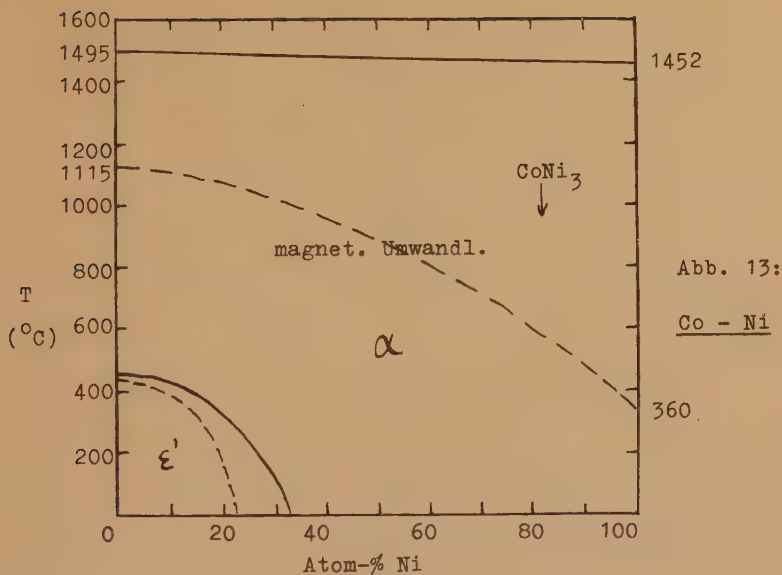
Tab. 13: Co - Ni, 910° ; Chromstrahlung ($\lambda = 2.290 \text{ \AA}$).

I	θ	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$ für Ni	hkl
st	34.6	0.3224	0.3162	111
st	40.8	4270	4214	200
sst	66.8	8448	8433	220

Tab. 14: Co - Fe, 990° ; Chromstrahlung.

I	θ	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$ für Fe	hkl
st	34.6	3224	3183	110
st	53.1	6395	6368	200
sst	77.6	9539	9562	211

In der Aufnahme der bei 985° erhitzten Probe von Co - W sind neben den unveränderten kubisch-raumzentrierten Linien des Wolframs ($a = 3.163 \text{ \AA}$) die Linien der kubischen Co-Modifikation sehr viel schwächer geworden, was auf die starke Absorption der schweren Wolfram-Atome zurückzuführen ist. Außerdem haben sich die Co-Reflexe nach kleineren θ -Werten verschoben, was bedeutet, daß sich das Gitter infolge von Auflösung von Wolfram geweitet hat ($a = 3.563 \text{ \AA}$ gegenüber $3.540 \text{ \AA}$ ohne W). Die 200- und 220-Reflexe fehlen überhaupt ganz. Ein Blick auf das Zustandsdiagramm (Abb. 15) zeigt, daß bei 1050° etwa 12 Atom-% Wolfram im α -Co löslich sind. Daneben sind auch eine große Zahl von neuen, zum Teil jedoch sehr schwachen Linien aufgetreten. Die meisten davon lassen sich als zur hexagonalen Phase WCo_3 ($a = 5.13$, $c = 4.13 \text{ \AA}$, Raumgruppe D_{6h}) gehörig indizieren, während die restlichen möglicherweise zur rhomboedrisch hexagonalen Phase W_6Co_7 ($a = 4.732$, $c = 25.53 \text{ \AA}$, Raumgruppe D_{3d}^5) gehören.



Tab. 15: W, 960°; Fe-Strahlung.

I	θ	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	hkl
sst	25.9	0.1908	0.1868	110
sst	37.9	3773	3737	200
sst	48.7	5644	5603	211
sst	60.0	7500	7470	220
sst	75.4	9365	9340	310

$a = 3.163 \text{ \AA}$ (Hansen: $3.1648 \text{ \AA}$).

Tab. 16: Co - W, 985°; Fe-Strahlung.

m	24.5	0.1720	0.1673	W_6Co_7 110
sst	25.9	1908	1868	W 110
s	26.6	2005	1984	Co hex.100
m	28.0	2204	2228	Co kub.111
m	30.0	2500	2549	Co hex.101
st	37.9	3773	3737	W 200
ss	38.5	3875	3900	WCo_3 202
ss	39.9	4115	4133	W_6Co_7 212
ss	45.0	5000	4975	WCo_3 103
ss	46.9	5331	5325	WCo_3 212
sst	48.6	5627	5603	W 211
m	52.4	6277	6182	WCo_3 310
m	54.5	6628	6682	WCo_3 311
m	55.8	6841	6775	WCo_3 302
sst	59.9	7485	7470	W 220
st	62.7	7896	7825	WCo_3 213
st	64.5	8147	8170	Co kub.311
s	65.3	8254	8213	Co hex.112
ss	70.5	8886	8912	Co kub.222
sst	75.2	9347	9340	W 310
s	77.9	9561	9538	WCo_3 321

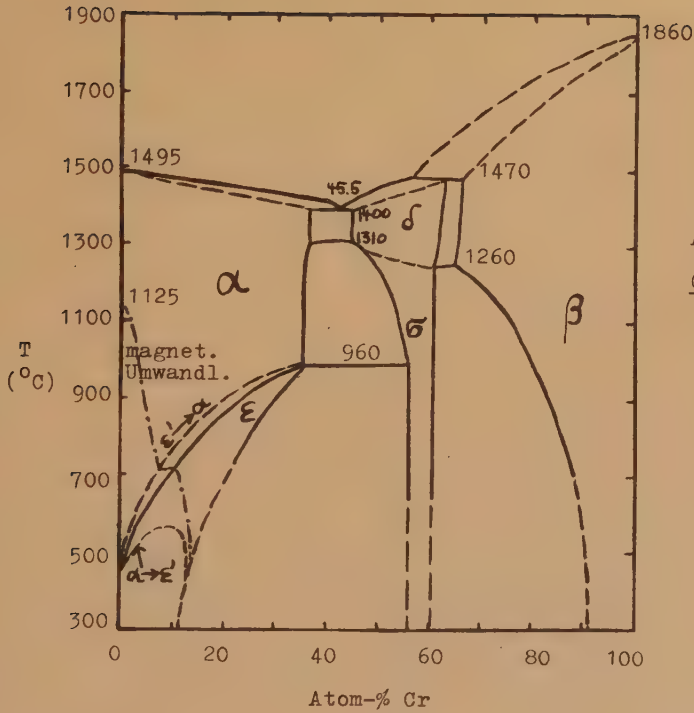
Beim System Fe - W liegen die Verhältnisse ganz ähnlich wie beim Co - W: Die Linien des kubisch-raumzentrierten Eisens zeigen auch eine Abschwächung sowie eine Verschiebung infolge Gitteraufweitung durch Lösen von Wolfram ($a = 2.874 \text{ \AA}$ gegenüber $a = 2.863 \text{ \AA}$ bei Fe allein; Hansen : $2.866 \text{ \AA}$). Die maxi-

male Löslichkeit für Wolfram in Eisen beträgt 13 Atom-% (siehe Zustandsdiagramm Abb. 16). Einige schwache neu auftretende Linien lassen sich der hexagonalen ϵ -Phase WFe_2 zuordnen ($a = 4.735$, $c = 7.706 \text{ \AA}$, Raumgruppe D_{6h}^4), jedoch nicht der rhomboedrischen Phase W_6Fe_7 ($a = 9.02 \text{ \AA}$, $\alpha = 30.5^\circ$, Raumgruppe D_{3d}^5). Die Verhältnisse der intermediären Phasen im System Fe-W, die während des Sinterns auftreten, scheinen noch sehr unklar zu sein. So schreibt Hansen, daß "mindestens drei Strukturen erhalten werden" und daß "viele schwache Linien nicht erklärt werden können, so daß die Möglichkeit besteht, daß die intermediären Verbindungen eine noch komplexere Struktur besitzen".

Tab. 17: Fe - W, 1010° ; Fe-Strahlung.

I	θ	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	hkl
ss	23.5	0.1590		?
ss	24.5	1720	0.1673	WFe_2 110
sst	25.9	1908	1868	W 110
m	28.8	2321	2281	Fe 110
st	38.0	3790	3737	W 220
ss	42.9	4634	4560	Fe 200
ss	47.3	5401	5327	WFe_2 213 ?
sst	48.6	5627	5603	W 211
ss	51.7	6159	6178	WFe_2 205
ss	55.2	6743	6695	WFe_2 220
m	55.7	6824	6845	Fe 211
sst	60.1	7515	7470	W 220
ss	61.1	7664		?
s	72.3	9076	9120	Fe 220
sst	75.1	9339	9340	W 310

Bei dem System Co-Cr ist aus den Röntgenaufnahmen keine Veränderung der kubisch-raumzentrierten Reflexe des Chrms zu erkennen ($a=2.882 \text{ \AA}$, Hansen: $2.885 \text{ \AA}$). Die Linien des Kobalts zeigen erwartungsgemäß eine Abschwächung, jedoch praktisch keine Verschiebung ($a=3.536$ statt $3.540 \text{ \AA}$). Da eine Aufnahme der etwa gleichgroßen Cr-Atome im Co-Gitter auch keine Gitteraufweitung hervorrufen kann, ist aus dem Bild nicht zu ersehen, ob eine Lösung, die nach dem Zustandsdiagramm (Abb.17) 40 Atom-% betra-



gen sollte. Neue Linien, die sich der einzigen intermediären Phase zuordnen ließen (σ -Phase, tetragonal mit $a = 8.75$, $c = 4.54 \text{ \AA}$), sind nicht zu erkennen.

Tab. 18: Cr, 1020° ; Chrom-Strahlung.

I	θ	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	hkl
sst	34.4	0.3192	0.3146	110
st	52.7	6328	6296	200
sst	76.6	9463	9440	211

Tab. 19: Co - Cr, 1020°; Chrom-Strahlung.

I	θ	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	hkl
ss	31.9	0.2792	0.2775	Co hex.100
sst	34.3	3176	3146	Cr 110
m	36.7	3572	3562	Co hex.101
st	40.5	4218	4154	Co kub.200
st	52.7	6328	6296	Cr 200
st	66.1	8359	8302	Co kub.220
sst	76.6	9463	9440	Cr 211

Beim System Cu - W schließlich zeigen die kubisch-flächenzentrierten Reflexe des Kupfers erwartungsgemäß außer der üblichen Abschwächung keinerlei Veränderung, genauso wenig wie die Linien des Wolframs; $a_{\text{Cu}} = 3.617 \text{ \AA}$ (Hansen: 3.6153 $\text{\AA}$).

Tab. 20: Cu (Merck), bei 200° vorerhitzt; Cu-Strahlung.

sst	21.9	0.1391	0.1362	111
sst	25.5	1853	1815	200
sst	45.2	5017	4992	311
st	47.8	5488	5446	222
st	58.6	7285	7260	400
sst	68.4	8645	8615	331
sst	72.4	9086	9080	420

Tab. 21: Cu - W, 1000°; Cu-Strahlung ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$).

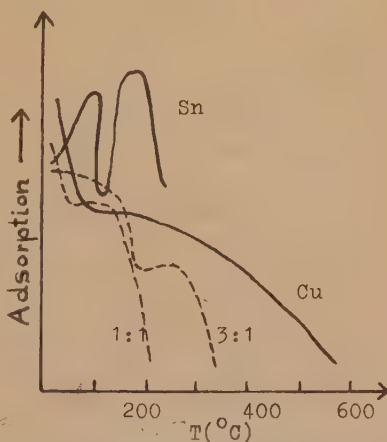
sst	20.5	0.1220	0.1182	W 110
m	22.5	1403	1362	Cu111
m	25.5	1860	1815	Cu200
st	29.5	2425	2362	W 200
sst	36.9	3605	3545	W 211
st	43.7	4773	4735	W 220
m	45.2	5035	4992	Cu331
sst	50.6	5971	5910	W 310
st	57.6	7129	7090	W 222
sst	65.8	8320	8270	W 321
m	68.7	8680	8615	Cu331
m	72.3	9076	9080	Cu420

e) Deutung der Oberflächenveränderungen an Hand der Röntgen-
aufnahmen.

Aus der Literatur ist nur eine Arbeit bekannt, welche die Oberflächenveränderungen, die Metallpulver beim Sintern erleiden, mittels Adsorptionsmessungen näher untersucht, nämlich von Hüttig (Lit. 47). Dieser erhitzte Cu-Sn - Gemische (1:1 und 3:1) auf verschiedene Temperaturen und maß an den erhaltenen Präparaten Lösbarkeit, Adsorptionsvermögen gegenüber Methanoldampf, Dichte, Schüttvolumen und katalytische Wirksamkeit gegenüber dem H_2O_2 -Zerfall. Für das Adsorptionsvermögen erhielt er dabei folgende Resultate (Abb. 18):

Nach dem Vermischen bei Raumtemperatur ist das Adsorptionsvermögen kleiner als das der Komponenten infolge des Abdeckungseffektes. Hüttig erklärte diesen Effekt hier damit, daß die leichter beweglichen Sn-Partikeln das Cu umhüllen. Ab 100° schwächt sich der Abdeckungseffekt ab, die additive Größe wird erreicht. Das hohe Maximum des Sn tritt bei den Mischungen nur in gedämpfter Form auf. Bei 200° setzt beim Gemisch eine starke Abnahme des Adsorptionsvermögens

Abb. 18



ein, und zwar noch bevor dies bei den Komponenten der Fall ist, vor allem beim Sn, dessen Schmelzpunkt (231.9°) ja bald erreicht ist. Hüttig sieht hier den Beginn einer Reaktion, nämlich der Eindiffusion des Sn in das Cu. Oberhalb des Schmelzpunktes des Sn ist die Oberfläche umso kleiner, je größer der Sn-Gehalt der Mischung ist.

Sieht man sich daraufhin den Befund dieser Arbeit an, so kommt man zu folgenden Schlüssen:

Auch hier ist in allen Fällen bis auf den des Systems Cu-W ein mehr oder weniger starker Abdeckungseffekt zu erkennen. Die Oberfläche der Mischung ist zunächst sogar kleiner als diejenige der Komponente mit der kleineren Oberfläche. Die Tatsache, daß

ausgerechnet das unmischbare System Cu-W keine Abdeckung zeigt, sondern eher eine wenn auch geringe Verstärkung der Oberflächengröße, legt den Schluß nahe, daß hier die Affinitäten der einzelnen Komponenten zu einander zum Ausdruck kommen. Die ferromagnetischen Pulver Co-Ni und Co-Fe üben wohl besonders starke Adhäsionskräfte auf einander aus, so daß es hier zu einer besonders starken Verringerung der zugänglichen Oberfläche kommt.

Der weitere Verlauf bei den beiden Systemen mit lückenloser Mischkristallreihe geht dann allerdings ohne besondere Abnormitäten gegenüber den Einzelkomponenten vor sich: Die Oberflächengröße verringert sich zunächst nur langsam, um mit Erreichen der Tammann-Temperatur dann erwartungsgemäß schneller abzufallen. Erst bei sehr hohen Temperaturen wird der additive Wert wieder erreicht, ohne daß jedoch aus dem Verlauf der Kurve der Beginn der merklichen Diffusion der beiden Komponenten in einander zu ersehen wäre.

Wesentlich anders ist die Situation bei den Systemen mit Verbindungsbildung: Hier ist am plötzlichen steilen Abfall der Oberflächengröße gegenüber dem additiven Wert deutlich der Reaktionsbeginn zu erkennen: Bei Co-W etwa bei 620° , bei Fe-W erst etwa ab 740° . Daß Festkörperreaktionen im System Fe-W besonders träge ("sluggish") vor sich gehen, beschreibt auch Hansen. Daß der steile Abfall der Oberfläche jedoch nicht allein auf Lösung bzw. auf Verbindungsbildung zurückzuführen ist, wie schon in der Diplomarbeit beim System Ni-W vermutet wurde, zeigt der "Blindversuch" des unmischbaren Systems Cu-W, wo oberhalb 700° ebenfalls eine kleine Abnahme gegenüber dem additiven Wert stattfindet. Man darf wohl annehmen, daß die früher beweglichen Metalle Cu, Fe, Co und Ni das träge Wolfram umhüllen und dessen Teilchen dann langsam so fest in den eigenen Sinterkörper mit einschließen, daß ein großer Teil der Oberfläche der W-Kristallite nicht mehr einer Adsorption zugänglich ist, auch wenn eine eigentliche Reaktion gar nicht stattgefunden hat.

Untersuchungen an Systemen, die wie das hier bearbeitete Cu-W keinerlei Löslichkeit und Reaktionsfähigkeit zeigen, liegen auch schon von Hüttig vor. So konnte dieser (Lit. 48) am System $\text{BeO-Fe}_2\text{O}_3$ ähnliche aktive Zwischenzustände bezüglich Sorptionsvermögen und katalytischer Aktivität nachweisen wie

an anderen schon erwähnten Systemen, wo eine neue chemische Verbindung Reaktionsziel ist.

Das Gemisch Co-Cr macht nun gegenüber Co-W und Fe-W eine unerwartete Ausnahme: Hier fällt die Oberfläche monoton ab, genau wie beim Chrom allein, ohne eine Reaktion anzuzeigen. Da auch die Röntgenaufnahmen keine Veränderung aufwiesen, hat offensichtlich eine solche Reaktion auch nicht stattgefunden. Als Ursache hierfür darf man wohl eine diffusionshemmende Oxydschicht verantwortlich machen, die ja bekanntlich auf Chrom sehr fest haftet, so daß sie selbst bei 1000° mit Wasserstoff noch nicht zu entfernen ist. Ein Versuch, diese Oxydschicht mit Elektronenbeugung sichtbar zu machen, schlug allerdings fehl, was aber noch kein Beweis für ihre Abwesenheit sein muß, da sie ja auch in amorphem Zustand vorliegen kann.

Der geringe Anstieg der Oberflächengröße beim Beginn der Temperatursteigerung bei den Systemen, die Wolfram oder Chrom enthalten, ist nicht eindeutig zu erklären. Zwar konnte beobachtet werden, daß die Reduktion kleiner Oxydverunreinigungen einen derartigen Effekt haben kann. Da er jedoch auch bei sorgfältigstem Arbeiten auftrat, jedoch nicht bei Co-Ni und Co-Fe, wo ja solche Verunreinigungen auch vorhanden sein können, liegt die Vermutung nahe, daß es sich doch um eine wenn auch geringe Aktivierung im Hüttig'schen Sinn handelt. Sie wäre so zu erklären, daß der Abdeckungseffekt, der sich wegen der Umhüllung der W-(bzw. Cr-) Teilchen bei Raumtemperatur einstellt, beim Steigern der Temperatur teilweise aufgehoben wird, wenn die Cu-, Fe-, Co- und Ni- Teilchen beweglicher werden, jedoch am Zusammensintern gehindert werden, wie sie es ohne den hochschmelzenden "Träger" tun würden.



Da die Untersuchungen auf eine möglichst große Zahl und auf die verschiedensten Arten von Reaktionen ausgedehnt wer-

den sollten, erschien als der geeignetste nächste Schritt die Reduktion eines Oxyds durch ein unedleres Metall.

Um ein möglichst feinverteiltes CuO zu erhalten (das Handelspräparat der Fa. Riedel-deHaën besitzt nur eine Oberfläche von ca. $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$), wurde basisches Cu-Carbonat (dargestellt durch Fällern einer neutralen Cu-Nitrat-Lösung mit NH_4HCO_3) bei 300° während 20 Stunden im Hochvakuum (Endvakuum $4 \cdot 10^{-5}$ Torr) zersetzt. Das verwendete Eisenpulver war ein Handelspräparat (p.a.). Das Erhitzen des Oxyds konnte natürlich nicht unter Wasserstoff vorgenommen werden, es erfolgte somit jeweils im Vakuum.

Tab. 22: CuO.

T ($^\circ\text{C}$)	20	150	320	460	580	760
S (m^2/g)	17.9	17.6	17.25	8.67	0.64	0.2

Bei 760° ist der Zersetzungsdruck des CuO schon merklich. Er äußerte sich in einer Sauerstoffabgabe von einigen Torr und einer Farbveränderung des schwarzen Oxyds an der Oberfläche nach rotbraun.

Tab. 23: CuO - Fe (50 Atom-% Fe) (vgl. Abb. 19).

T ($^\circ\text{C}$)	20	170	270	350	510	700
S (m^2/g)	10.16	9.04	8.52	3.12	0.28	.1

Am Schluß war das Pulver eine Mischung von rotbraunen (Cu) und schwarzen Teilchen (FeO). Die Reaktion war also zu Ende gegangen, eine weitere Temperatursteigerung also nicht mehr nötig.



Beide Pulver waren Handelspräparate (p.a.) der Firmen Merck (WO_3) und Riedel-deHaën (Fe).

Tab. 24: WO₃.

T ($^\circ\text{C}$)	20	180	375	530	725	960
S (m^2/g)	15.8	16.26	14.08	10.82	7.59	4.56

Abb. 19: CuO - Fe

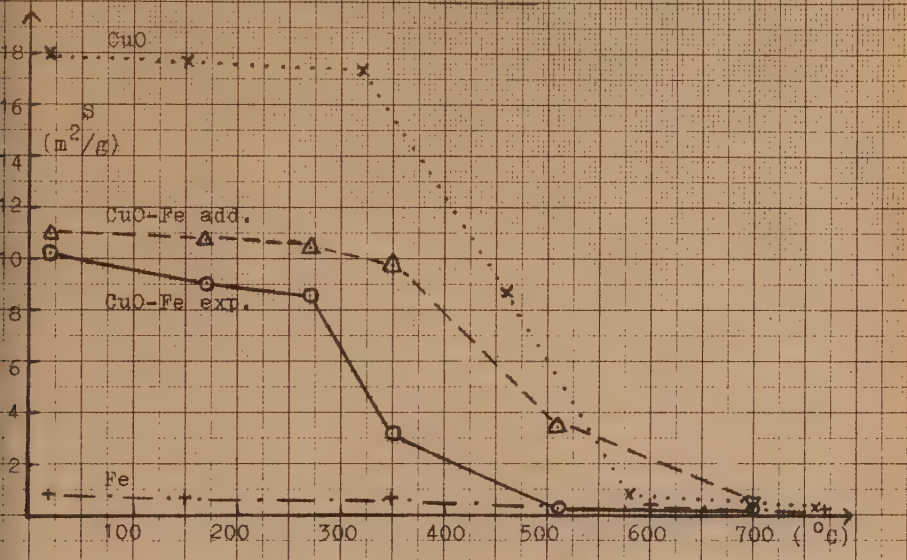
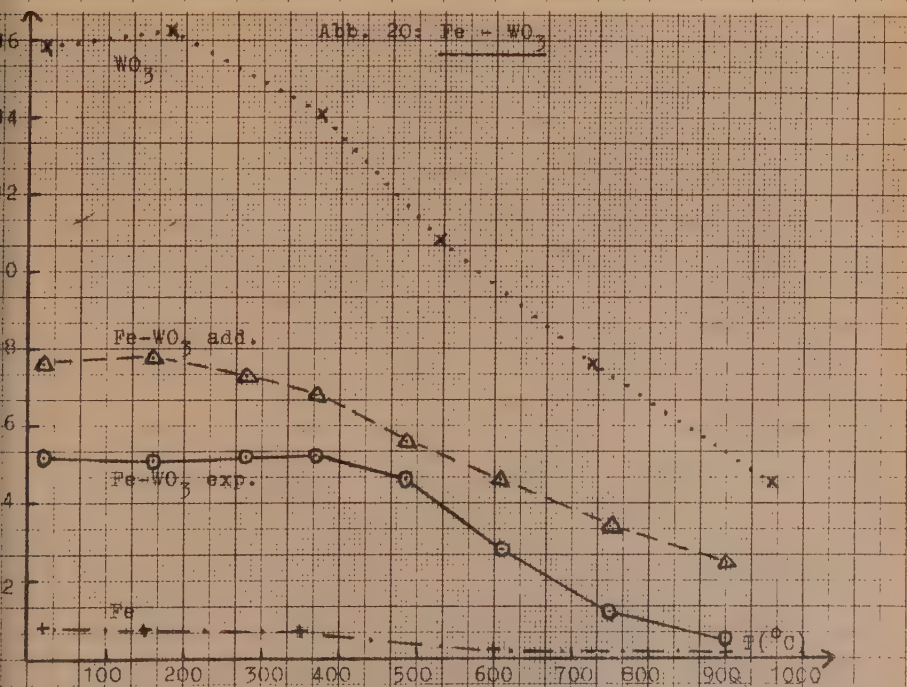


Abb. 20: Fe - WO_3



Auch das WO_3 spaltet bei höheren Temperaturen im Vakuum schon etwas Sauerstoff ab, was sich auch in einer schwachen Blaufärbung (Bildung niederer Wolframoxyde) äußert. Bekanntlich macht sich schon der geringste Sauerstoff-Unterschuß durch eine Blaufärbung bemerkbar (schon bei $WO_{2.98}$).

Tab. 25: WO_3 - Fe (Molverhältnis 1:3) (vgl. Abb. 20).

T (°C)	20	160	280	370	485	610	750	900
S (m ² /g)	5.16	5.13	5.2	5.24	4.61	2.92	1.18	0.39

Die Pulvermischung war am Schluß völlig schwarz gefärbt (Bildung von W), eine Analyse ergab jedoch, daß nur 8 % Umsatz (bezogen auf W) stattgefunden hatte. Die Analyse wurde gravimetrisch ausgeführt: Nach Kochen in HCl konz. zur Lösung von Fe und FeO und Behandeln mit verd. NaOH zum Lösen der Wolframoxyde konnte das gebildete W gewogen werden.

c) Auswertung der Röntgenaufnahmen.

Tab. 26: CuO , 580° ; Fe-Strahlung.

Das CuO besitzt eine recht niedrige Symmetrie (monoklin mit $a = 4.653$, $b = 3.410$, $c = 5.108$ Å, $\beta = 99^\circ 29'$, Raumgruppe C_{2h}^6), das Röntgenogramm ließ sich jedoch auswerten.

I	θ	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	hkl
s	18.4	0.0996	0.0936	101
sst	22.9	1514	1475	111
sst	25.0	1786	1775 41	200 111
s	30.8	2622	2580	210
st	31.6	2746	2679	202
m	34.8	3257	3220 76	020 103
m	38.1	3807	3745	202
m	40.2	4166	4156	121
st	43.5	4738	4756 61	301 311
st	45.0	5000	4995	220

Fortsetzung der Tabelle 26:

I	θ	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	hkl
m	48.2	0.5557	0.5561	311
st	50.1	5885	5899	222
ss	54.3	6595	6551	014
s	56.1	6889	6965	222
s	57.1	7050	7102	400
st	62.7	7896	7907	410
m	64.7	8174	8181	131
st	72.1	9055	9020	230
st	74.1	9249	9232	313

Tab. 27: CuO - Fe, 270°.

sst	22.8	0.1502	0.1475	CuO 111
sst	24.9	1773	1775	CuO 200
st	28.9	2336	2281	Fe 110
st	31.6	2746	2679	CuO 202
m	34.7	3241	3220	CuO 020
m	38.0	3790	3745	CuO 202
m	40.2	4166	4156	CuO 121
m	42.9	4634	4560	Fe 200
st	43.6	4756	4756	CuO 301
st	45.0	5000	4995	CuO 220
m	48.3	5575	5561	CuO 311
st	50.2	5903	5899	CuO 222
sst	56.1	6889	6845	Fe 211
m	62.7	6896	6965	CuO 222
m	73.0	9145	9120	Fe 220

Es hat sich also noch nichts gegenüber den Aufnahmen der Einzelkomponenten geändert.

Tab. 28: CuO - Fe, 350°.

ss	18.3	0.0986	0.0936	CuO 101
st	22.8	1502	1475	CuO 111
ss	23.1	1539	1530	FeO 111
st	24.9	1773	1775	CuO 200

Fortsetzung der Tab. 28:

I	θ	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	hkl
m	27.9	0.2190	0.2153	Cu 111
sst	28.3	2321	2281	Fe 110
ss	30.7	2607	2580	CuO 210
m	31.5	2730	2679	CuO 202
s	32.6	2903	2871	Cu 200
s	34.8	3257	3220	CuO 020
s	38.0	3790	3745	CuO 202
s	40.1	4149	4082 156	FeO 220 CuO 121
s	42.8	4616	4560	Fe 200
m	43.5	4738	4756	CuO 301
m	44.9	4983	4995	CuO 220
s	49.5	5782	5745	Cu 220
m	50.2	5885	5899	CuO 222
sst	56.0	6873	6845	Fe 211
st	62.7	7896	7907	CuO 410
s	68.1	8609	8610	Cu 222
sst	72.9	9135	9120	Fe 220

Hier hat die Reaktion bereits begonnen, was sich im Auftreten von 3 schwachen Reflexen des kubisch-flächenzentrierten Cu sowie einem des ebenfalls kubisch-flächenzentrierten FeO äußert. Damit im Einklang steht auch eine Farbänderung des Pulvers von schwarz nach braun. Auch unter dem Mikroskop lassen sich schon kleine rotbraune Teilchen (Cu?) erkennen.

Tab. 29: CuO - Fe, 700°.

m	23.3	0.1565	0.1530	FeO 111
st	27.1	2075	2040	FeO 200
sst	27.9	2190	2153	Cu 111

Fortsetzung der Tab. 29:

I	θ	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	hkl
s	28.8	0.2321	0.2281	Fe 110
st	32.8	2934	2871	Cu 200
st	39.9	4115	4082	FeO 220
m	48.7	5644	5610	FeO 311
st	49.7	5817	5745	Cu 220
m	51.7	6159	6118	FeO 222
s	56.1	6889	6845	Fe 211
sst	63.2	7967	7890	Cu 311
s	64.7	8174	8181	CuO 131
st	68.5	8657	8610	Cu 222
s	73.1	9155	9120	Fe 220

Jetzt ist die Reaktion vollständig abgelaufen. Außer drei schwachen Fe-Linien und einer CuO-Linie sind nur noch die sehr starken Reflexe des Cu und die etwas schwächeren des FeO zu erkennen. Aus den Cu-Linien errechnet sich die Gitterkonstante $a = 3.60 \text{ \AA}$ (Hansen: $3.6153 \text{ \AA}$), aus den FeO-Linien die Gitterkonstante $a = 4.25 \text{ \AA}$ (Hansen: $a = 4.29 \text{ \AA}$). Linien anderer Oxide des Kupfers oder Eisens wie Cu_2O oder Fe_2O_3 und Fe_3O_4 sind nicht zu erkennen.

Tab. 30: $\text{Fe} - \text{WO}_3, 20^\circ$; Fe-Strahlung.

s	15.5	0.0714	0.0708	WO_3 200
s	21.9	1391	1380	WO_3 220
sst	28.8	2321	2281	Fe 110
ss	32.4	2871	2831	WO_3 400
			61	140
st	42.7	4599	4560	Fe 200
ss	51.9	6193	6226	WO_3 160
sst	56.1	6889	6845	Fe 211
sst	72.9	9135	9120	Fe 220

Das WO_3 besitzt triklin, pseudomonokline Symmetrie mit den Konstanten $a = 7.28$, $b = 7.48$ und $c = 3.82 \text{ \AA}$, zwei Winkel sind sehr genau 90° , der dritte weicht nur sehr wenig davon ab (Raumgruppe C_{2h}).

Tab. 31: Fe - WO₃, 370°.

I	θ	sin ² θ _{gef.}	sin ² θ _{ber.}	hkl
ss	15.5	0.0714	0.0708	WO ₃ 200
ss	21.9	1391	1380	WO ₃ 220
sst	28.8	2321	2281	Fe 110
ss	32.3	2855	2831	WO ₃ 400
ss	36.2	3488	3503 474	WO ₃ 420 401
st	42.8	4616	4560	Fe 200
ss	52.0	6210	6226	WO ₃ 160
sst	56.0	6873	6845	Fe 211
sst	73.0	9145	9120	Fe 220

Bei dieser Temperatur sind noch keine Veränderungen festzustellen.

Tab. 32: Fe - WO₃, 610°.

				201 W ₄ O ₁₁ (γ-Phase)
s	15.3	0.0696	0.0694	γ-210,
m	16.6	0816	0814 05 791 89	δ-110, 011, 111
m	19.5	1114	1062 97	γ-202, 211
m	23.6	1603	1608 13 1585 88 82 73	δ-211, 112, 002, 200, 020, γ-221
s	26.4	1977	2040	FeO 200
sst	28.8	2321	2281	Fe 110
s	33.5	3046	3039 08	γ-323, 232
st	34.5	3208	3219 3173 3155 3215 17	γ-332, 411, δ-220, 222, 113
s	38.9	3943	3934 52 37 68 53 38 44	γ-332, 501, δ-131, 130, 310, 031, 013
s	40.1	4149	4082	FeO 220
st	42.5	4564	4560	Fe 200
ss	43.5	4738	4701 70 17 55 16 4698	γ-511, 251, 520 δ-231, 131, 202
ss	45.1	5017	5010	γ-251
ss	48.7	5644	5610 03	FeO 311 oder W 211
s	53.1	6395	6391 44 64 50 95 50	γ-601, 411 δ-133, 331, 332, 004

Fortsetzung der Tab. 32:

I	θ	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	hkl
ss	54.6	0.6644	0.6643 70 04 90 89 76 90	γ -505, 450, 513, 540, δ -140, 321, 133
sst	55.8	6841	6845	Fe 211
ss	60.0	7500	7470 7553 7507 12 50 7468	γ -353 od. W 220 δ -241, 142, 203, 141
ss	62.6	7882	7879 83 56 75 95 35 81	γ -711, 631, 504 δ -240, 420, 042, 312
ss	63.5	8009	8004 45	γ -551, 514
ss	65.2	8241	8165 8239 74	FeO 400 od. δ -232, 104
sst	72.6	9106	9120	Fe 220

Hier hat die Reaktion eingesetzt, was sich auch in der Schwarzfärbung des Pulvers äußert. Die FeO-Reflexe sind zum Teil, wenn auch noch schwach, zu sehen, von den W-Linien jedoch noch keine mit Sicherheit. Die Reduktion ist also noch auf einer niederen Oxydstufe stehengeblieben. Nach O. Glemser und H. Sauer (Lit. 49) gibt es zwischen dem WO_3 (α -Phase) und dem W noch drei weitere Phasen: Die β -Phase im Bereich von $\text{WO}_{2.92}$ - $\text{WO}_{2.88}$, die γ -Phase von $\text{WO}_{2.76}$ - $\text{WO}_{2.65}$ und die δ -Phase von $\text{WO}_{2.03}$ bis $\text{WO}_{2.00}$. Alle diese Phasen besitzen recht niedrige Symmetrie. Am genauesten wurde noch untersucht die γ -Phase von F. Ebert und H. Flasch (Lit. 50). Diese Autoren fanden für die Phase, der sie die Formel W_4O_{11} gaben, eine monokline Symmetrie mit den Konstanten $a = 3.85$, $b = 3.79$, $c = 3.85 \text{ \AA}$ und $\beta = 79.45^\circ$; Raumgruppe C_{2h}^1 . Ein großer Teil der hier neu auftretenden Linien ließ sich mit der von diesen Autoren angegebenen Gleichung indizieren und stimmt auch mit den Linien ihrer Pulveraufnahmen überein. Andere lassen sich der δ -Phase oder auch beiden Phasen zuordnen. Die Konstanten dieser Phase sind: $a = 5.56$, $b = 4.88$, $c = 5.55 \text{ \AA}$, $\beta = 118.9^\circ$; Raumgruppe C_2^2 . Da die Röntgenogramme wegen der niedrigen Symmetrie sehr linienreich sind, läßt sich eine genaue Unterscheidung oft nicht treffen. Da das Gitter der β -Phase diesen beiden Gittern ebenfalls sehr ähnlich ist, wurde gar nicht erst versucht, die Linien nach diesem Gitter

zu indizieren.

Tab. 33: WO_3 - Fe, 900° .

I	θ	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	hkl
s	12.0	0.0432	0.0396 94 0411	δ -100,010,10 $\bar{1}$
s	15.1	0679	0651	γ -200
s	15.5	0714	0694	γ -201
s	16.5	0807	0814 05 0797 89	γ -210, δ -11 $\bar{1}$ δ -110,011
st	19.5	1114	1062 97	γ -202,21 $\bar{1}$
s	19.9	1159	1175	δ -101
m	23.1	1539	1530	FeO 111
ss	24.4	1707	1705	γ -21 $\bar{2}$
m	25.8	1894	1868	W 110
m	26.4	1977	2040	FeO 200
sst	28.7	2306	2281	Fe 110
s	31.3	2699	2691 2748 44 49	γ -411 δ -121,201,102
s	32.1	2824	2870 2787	γ -141, δ -22 $\bar{1}$
m	33.4	3030	3039 08 08	γ -323,40 $\bar{1}$,23 $\bar{2}$
st	34.5	3208	3256 19 15 47 17 3173 79 55 61	γ -230,420,33 $\bar{2}$, 41 $\bar{1}$, δ -220,02 $\bar{2}$, 22 $\bar{2}$,31 $\bar{2}$,11 $\bar{3}$
s	37.6	3723	3737	W 200
ss	39.0	3960	3995 44 34 52 37 68 53 38	γ -431,501,33 $\bar{2}$, δ -13 $\bar{1}$,130,310, 031,013
st	40.0	4132	4082	FeO 220
s	41.8	4443	4416 60 26 75 15	γ -414,15 $\bar{1}$,34 $\bar{1}$, 43 $\bar{1}$, δ -32 $\bar{2}$
sst	42.4	4547	4560	Fe 200
m	44.8	4965	4994 43 57	γ -343,33 $\bar{3}$,41 $\bar{3}$
s	46.6	5279	5285 67 56	γ -523, δ -32 $\bar{3}$,21 $\bar{3}$
s	47.2	5384	5399 42	γ -531,42 $\bar{3}$
m	48.3	5575	5603	W 211
ss	49.2	5730	5784	γ -602
ss	51.2	6074	6118	FeO 222
ss	52.0	6210	6235 50 6174	γ -603,16 $\bar{1}$,40 $\bar{4}$
ss	52.6	6311	6307 41 44 50 22 6285 71 90 93	γ -621,414,44 $\bar{2}$, δ -33 $\bar{1}$,231,040, 222,400,132

Fortsetzung der Tab. 33:

I	θ	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	hkl
s	54.6	0.6644	0.6670 43 70 89 76 90 90	γ -540,505,450 δ -140,321,133, 141
sst	55.5	6792	6845	Fe 211
ss	59.0	7347	7337 11	γ -630,547
m	59.6	7439	7470	W 220
s	62.4	7854	7879 56 16 84 83 75 35 95 81	γ -711,637,452,622, 504, δ -240,312, 420,042
s	63.4	7995	7980 44	γ -700, δ -223
s	64.8	8187	8165	FeO 400
ss	66.5	8410	8460	γ -640
ss	68.6	8669	8620 24 8707 58 68	γ -720,707,632 δ -133,114
ss	70.4	8875	8870 75 65	γ -272,467,453
sst	72.2	9066	9120	Fe 220
st	75.0	9330	9340	W 310
m	79.4	9662	9700	FeO 331

Erst jetzt sind alle Linien des Wolframs vorhanden, während sich die FeO-Reflexe erwartungsgemäß verstärkt haben. Auch die vorher noch fehlende 111-Linie ist jetzt zu sehen. Immer noch sind aber die Eisen-Linien die stärksten. Diese haben sich auch etwas verschoben, was darauf schließen läßt, daß das gebildete Wolfram sofort in das Gitter des Eisens hineindiffundiert ist und dieses dadurch aufgeweitet hat (die Gitterkonstante a hat sich von 2.862 Å auf 2.876 Å vergrößert).

d) Deutung der Oberflächenveränderungen an Hand der Röntgenaufnahmen.

CuO - Fe.

Durch das Vermischen der beiden Komponenten trat nur eine geringe Abdeckung ein, die sich jedoch beim Steigern der Temperatur bis auf 270° offenbar verstärkt, denn die Oberfläche nimmt stärker ab als die der Einzelbestandteile. Zwischen 270° und 350° fällt die Oberflächengröße plötzlich steil ab, noch

bevor dies beim CuO allein geschehen würde, welches erst nach 320° einen sehr steilen Abfall zeigt. Dieser Abfall dürfte den Reaktionsbeginn kennzeichnen, der ja in diesem Bereich auch durch die Röntgenaufnahmen bewiesen ist. Das entstehende Kupfer sintert bei dieser Temperatur schon so schnell zusammen, daß die neu entstehenden Oberflächen wesentlich kleiner sind als die der Ausgangsstoffe. Hinzu kommt noch, daß durch die Reduktion des Kupferoxyds so viel Wärme frei wird (siehe oben), daß lokale Überhitzung und damit verfrühtes Sintern die Folge ist. Bei 700° , wenn die Reaktion längst beendet ist, ist das Pulver bereits so stark zusammengesintert, daß die Oberfläche unmeßbar klein ist.

Dieses Ergebnis steht allerdings im Widerspruch zu der schon zitierten Arbeit Tammanns (Lit. 2), der mittels "stehenbleibendem Rührer" und Leitfähigkeitsmessung einen merklichen Reaktionsbeginn erst bei 600° feststellen konnte.

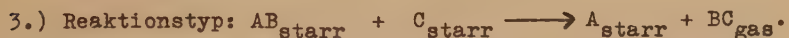
WO_3 - Fe.

Hier ist der Abdeckungseffekt zu Beginn wesentlich größer, er verstärkt sich jedoch nicht beim Steigern der Temperatur. Offenbar ist die Affinität der beiden Komponenten zu einander bei Raumtemperatur größer als bei CuO - Fe, wo die Abdeckung erst beim Steigern der Temperatur einsetzt. Es sieht vielmehr so aus, als würden sich die beiden Partner gegenseitig aktivieren, denn selbst im Bereich von 300 bis 350° , in dem die Oberfläche von WO_3 allein schon stark abnimmt, ist hier keinerlei Abnahme, eher eine kleine Zunahme zu bemerken. Tammann beobachtete in diesem Temperaturbereich bereits Schwarzfärbung und das Stehenbleiben seines Rührers, was sich wiederum mit unseren Ergebnissen nicht deckt. Die erste Dunkelfärbung des Präparates trat erst bei 380° ein, Schwarzfärbung sogar erst bei 610° .

Die Zunahme der WO_3 - Oberfläche bis 200° wurde auch schon von W. Köhler (Lit. 13) beobachtet und dort auf "Abgabe adsorbierter Schichten, aber auch auf Auflockerung des Kristallgefüges" zurückgeführt.

Erst über 400° beginnt die Oberfläche abzunehmen, über 500° dann allerdings schneller als die Summe der Oberfläche der Komponenten. Wenn hier der Reaktionsbeginn liegt, dann ist

der Abfall der Oberfläche nur so zu erklären, daß die Wolframteilchen, die ja eine relativ große Oberfläche besitzen müßten, sofort vom Eisen gelöst werden. Auch dies wird durch die Verschiebung der Fe - Reflexe auf den Röntgenaufnahmen bewiesen.



Zu diesem Typ gehört die Reduktion des Eisenoxyds durch Kohlenstoff, also die Hochofenreaktion:



Das Fe_2O_3 wurde dargestellt durch Zersetzung von Eisen-Oxalat an der Luft bei 300° . Das so erhaltene Pulver besaß eine große Oberfläche. Bei dem verwendeten Kohlenstoff handelte es sich um eine Aktivkohle mit geringem Aschegehalt.

a) Oberflächenmessungen.

Tab. 34: Fe_2O_3 .

T ($^\circ\text{C}$)	20	275	420	570	775	1010
S (m^2/g)	41.9	43.6	9.64	5.6	2.72	0.73

Das lose zusammengesinterte Pulver war am Schluß oberflächlich grau gefärbt, war also zum Teil unter Sauerstoffabgabe in Fe_3O_4 übergegangen.

Tab. 35: Aktivkohle.

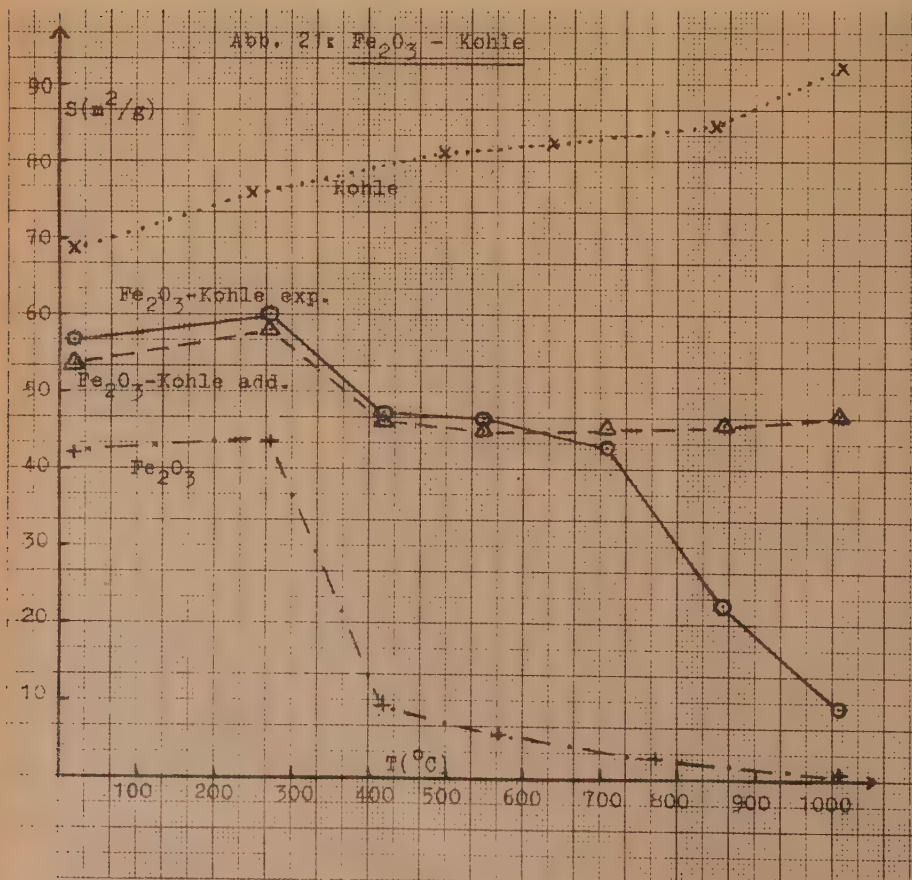
T ($^\circ\text{C}$)	20	250	500	640	850	1010
S (m^2/g)	67.1	76.0	81.0	82.0	84.6	93.0

Die Aktivkohle verlor beim Ausheizen enorme Gasmengen, daher auch beträchtlich an Gewicht. Durch diese zunehmende Entgasung wurde offensichtlich auch ein zunehmend großer Teil der feinen Poren dem Adsorptiv zugänglich. Daß Aktivkohle nur durch sehr langes Erhitzen selbst bei 1000° einigermaßen von adsorbierten Gasen zu befreien ist, ist ja eine bekannte Erscheinung. Etwas

andere Ergebnisse erhielten Ganguli e.a. (Lit. 51) bei B.E.T.-Messungen an Kohlen, die sie im Vakuum bis 1000° erhitzen: sie fanden nicht nur eine Zunahme der Oberfläche, sondern mehrere Maxima und Minima in der Kurve, die die Oberflächenwerte in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur verbindet. Eine Erklärung für diese Erscheinungen konnten sie nicht geben.

Tab. 36: Fe_2O_3 - C (stöchiometrisches Gemisch); (vgl. Abb.21).

T ($^{\circ}\text{C}$)	20	275	420	550	710	860	1010
S (m^2/g)	56.8	60.1	47.0	46.8	43.2	22.4	9.3



b) Auswertung der Röntgenaufnahmen.

Tab. 37: Aktivkohle; Cu-Strahlung.

I	θ	$\sin^2 \theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	hkl
s, diffus	13.1	0.0514	0.0529	002
s, diffus	21.1	1296	1312	200
s, diffus	38.5	3875	3938	020

Diese drei schwachen Reflexe gehören der hexagonalen Modifikation des Kohlenstoffs an (mit $a = 4.252$, $b = 2.455$ und $c = 6.695 \text{ \AA}$) und bestätigen das Ergebnis von K. Kirmreuther (Lit. 52), der bei Röntgenaufnahmen an Aktivkohle auch nur diese drei Reflexe finden konnte. Nach dem Sintern bei 1010° hat sich die Schärfe und die Intensität der Linien nur wenig verändert.

Tab. 38: Fe_2O_3 , 550° ; Elektronenbeugungsaufnahme.

I	R	$R^2_{\text{gef.}}$	$R^2_{\text{ber.}}$	hkl
m	0.55	0.3025	0.3078	111
st	0.895	0.8010	0.8210	220
sst	1.055	1.1131	1.1280	311
m	1.2688	1.6096	1.6418	400
m✓	1.55	2.4025	2.4615	422
st	1.6575	2.7473	2.7710	511
st	1.805	3.258	3.2815	440
s	2.0938	4.3818	4.41	533
m	2.4475	5.9903	6.053	553

Diese Reflexe gehören der kubischen γ -Modifikation des Fe_2O_3 an, die röntgenographisch sehr genau von G. Hägg (Lit. 53) sowie von Haul und Schoon (Lit. 54) untersucht wurde. Während von diesen Autoren eine Gitterkonstante von $a = 8.322 \text{ \AA}$ angegeben wird, errechnet sich aus dieser Aufnahme eine Konstante von $a = 8.29 \text{ \AA}$. Von der rhomboedrischen α -Phase sind keine Linien zu erkennen.

Tab. 39: Fe_2O_3 - C, 550° ; Fe-Strahlung.

I	θ	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	hkl
ss	11.9	0.0425	0.0406	Fe_2O_3 111
st	19.2	1082	1082	220
sst	22.8	1502	1489	311
ss	23.7	1616	1623	222
st	27.8	2175	2163	400
m	34.7	3241	3247	422
st	37.1	3639	3657	333
sst	40.9	4287	4335	440
s	47.1	5366	5410	620
m	49.7	5817	5820	533
m	53.3	6428	6500	444
st	60.1	7515	7585	642
sst	62.8	7911	7960	553
st	67.8	8572	8650	800
m	78.4	9596	9740	822

Bei dieser Temperatur hat offensichtlich noch keine Reaktion stattgefunden, denn es sind nur die Linien des kubisch-flächenzentrierten Fe_2O_3 vorhanden. Diese Aufnahme deckt sich gut mit den Angaben von Hägg, was Lage und Intensität der Reflexe anbelangt.

Tab. 40: Fe_2O_3 - C, 710° .

st	23.4	0.1577	0.1623	Fe_2O_3 222
sst	27.5	2132	2163	Fe_2O_3 400
sst	39.8	4097	4082	FeO 220
ss	41.0	4304	4335	Fe_2O_3 440
st	48.5	5609	5610	FeO 311
st	51.5	6125	6118	FeO 222
st	64.5	8147	8165	FeO 400
st	78.8	9623	9700	FeO 331

Hier hat nun die Reduktion eingesetzt, was sich natürlich auch durch starke Gasentwicklung kundtut. Interessant ist jedoch, daß die Reaktion zunächst auf der Stufe des FeO stehen geblieben ist. Die Linien dieses Oxyds beherrschen jedenfalls das Röntgenogramm. Von der Ausgangssubstanz sind nur noch drei Linien zu sehen.

Tab. 41: Fe_2O_3 -C, 860° .

I	θ	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	hkl
s	16.5	0.0807	0.0836	Kohle 002
st	23.2	1552	1530	FeO 111
st	27.0	2061	2040	FeO 200
ss	27.7	2161	2163	Fe_2O_3 400
sst	28.7	2306	2281	Fe 110
s	30.0	2500	2574	Fe_2O_3 331
s	31.0	2653	2707	Fe_2O_3 420
s	34.5	3208	3247	Fe_2O_3 422
st	39.7	4080	4082	FeO 220
st	42.5	4564	4560	Fe 200
m	48.5	5609	5610	FeO 311
m	51.5	6125	6118	FeO 222
sst	56.1	6889	6845	Fe 211
s	64.5	8147	8165	FeO 400
sst	72.9	9135	9120	Fe 220
m	78.6	9609	9700	FeO 331

Die Reaktion ist weiter fortgeschritten: Am stärksten sind jetzt die Linien des Reaktionsproduktes Fe, während die FeO - Reflexe zwar schwächer geworden, aber immer noch kräftig vorhanden sind. Auch vereinzelte Linien der Ausgangssubstanz sind noch zu sehen. Dabei dürfte es sich eher um Fe_3O_4 als um Fe_2O_3 handeln. Da beide Oxyde jedoch das gleiche Gitter besitzen, und die Gitterkonstanten sehr nahe beisammen liegen (Fe_3O_4 : $a = 8.380 \text{ \AA}$; Fe_2O_3 : $a = 8.322 \text{ \AA}$), ist eine Verschiebung hier nicht einwandfrei festzustellen und würde Präzisionsmessungen erfordern.

Tab. 42: $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{C}$, 1010° .

I	θ	$\sin^2\theta_{\text{gef.}}$	$\sin^2\theta_{\text{ber.}}$	hkl
ss	16.5	0.0807	0.0836	Kohle 002
sst	28.6	2291	2281	Fe 110
ss	29.9	2485	2574	Fe_3O_4 331
ss	34.4	3192	3247	Fe_3O_4 422
st	42.5	4564	4560	Fe 200
ss	51.4	6108	6118	FeO 222
sst	55.9	6857	6845	Fe 211
sst	72.8	9126	9120	Fe 220

Die Reaktion ist jetzt praktisch beendet: Im wesentlichen liegt nur noch das Reaktionsprodukt Eisen vor. Als einzige Linie des FeO ist nur noch dessen 222-Reflex vorhanden, ebenso drei sehr schwache Linien der Ausgangsprodukte Kohle und Fe_2O_3 bzw. Fe_3O_4 . Die Gitterkonstante läßt praktisch keine Vergrößerung erkennen, was auch nicht zu erwarten war, da Kohlenstoff im α -Eisen (Ferrit) praktisch unlöslich ist ($a = 2.870 \text{ \AA}$; theoretischer Wert: $a = 2.866 \text{ \AA}$).

c) Deutung der Oberflächenveränderungen an Hand der Röntgenaufnahmen.

Bis zu einer Temperatur von 550° verläuft die Kurve der Oberflächengrößen additiv: Nachdem sich keinerlei Abdeckungseffekt beim Vermischen zeigte, erhöht sie sich also zunächst gemäß der Oberflächenzunahme der Aktivkohle und fällt dann ab wegen der starken Oberflächenabnahme des Fe_2O_3 . Das starke Sintern des Oxyds erfolgt übrigens noch wesentlich unter seiner Tamman-Temperatur (ca. 500°), und zwar sobald die Temperatur über seine Darstellungstemperatur aus dem Oxalat erhöht wird (300°). Man sieht hier wieder einmal, wie sehr das Verhalten von solchen Pulvern von deren Herstellungsbedingungen abhängt.

Zwischen 600 und 700° sinkt die Oberfläche langsam unter den additiven Wert, was einleuchtend ist, denn es verschwindet ja ein Teil der oberflächenreichen Aktivkohle durch Re-

aktion mit dem Fe_2O_3 zu FeO , welches bei 710° fast ausschließlich vorliegt, und CO . Oberhalb dieser Temperatur geht die Reaktion mit großer Geschwindigkeit zu Ende: Durch das Verschwinden der Kohle wird auch die Oberfläche des Pulvergemisches sehr schnell kleiner, denn das entstehende Eisen ist ja hier schon so stark zusammengesintert, daß seine Oberfläche kaum ins Gewicht fällt.

Als vierter Reaktionstyp wurde noch die autokatalytische thermische Zersetzung einiger Verbindungen, die mit einer Gasabgabe verbunden ist, untersucht, also der Vorgang:



a) Die Zersetzung des Silberoxyds: $\text{Ag}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{Ag} + 1/2 \text{O}_2$.

Das Oxyd wurde dargestellt durch Fällen einer wässrigen AgNO_3 -Lösung mit Natronlauge, Auswaschen des braunen Niederschlages und 18-stündigem Entwässern im Vakuum bei Raumtemperatur. Am Schluß hatte das Vakuum $7 \cdot 10^{-6}$ Torr erreicht, die Entwässerung dürfte also vollständig gewesen sein. Die Oberfläche des Pulvers war dann von einer gut meßbaren Größe. Die Zersetzung wurde bei 335° vorgenommen und nach bestimmten Zeiten jeweils unterbrochen. Da die Gasabgabe am Manometer genau verfolgt werden konnte, war es möglich, als Kontrolle der Gewichtsabnahme den Zersetzungsgrad bei jeder Unterbrechung zu bestimmen.

Tab. 43: Ag_2O (vgl. Abb. 22 und 23).

T ($^\circ\text{C}$)	20	155	215	275	335	-- --	-- --	-- --	-- --
Zeit (Std.)	0	15	15	15	5.5	8.5	10	14	19
S (m^2/g)	4.18	3.58	3.35	3.09	2.09	0.82	0.52	0.3	0.1
Zersetzungsgrad (%)	0	1.2	3.5	5.2	17.0	35.9	54.4	75.1	100

Abb. 22: Ag_2O - Zersetzung in Abhängigkeit von der Temperatur

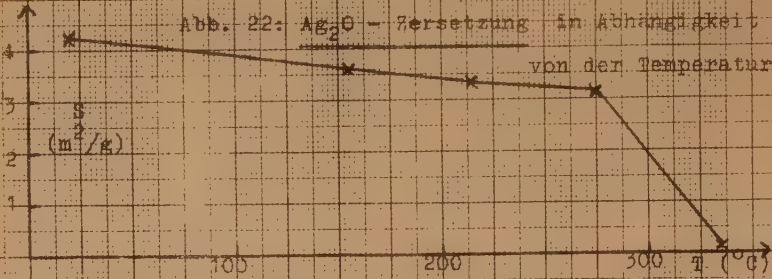


Abb. 23: Ag_2O - Zersetzung bei 335°

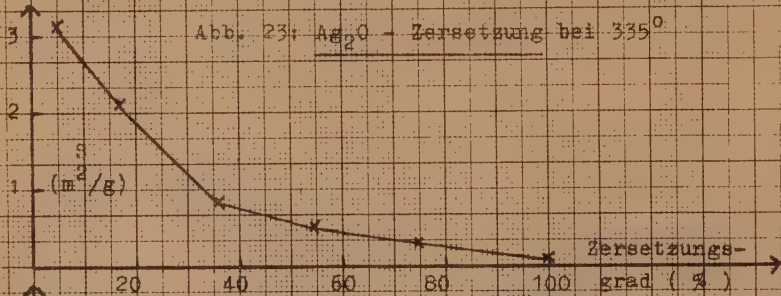


Abb. 24: KMnO_4 - Zersetzung bei 220°

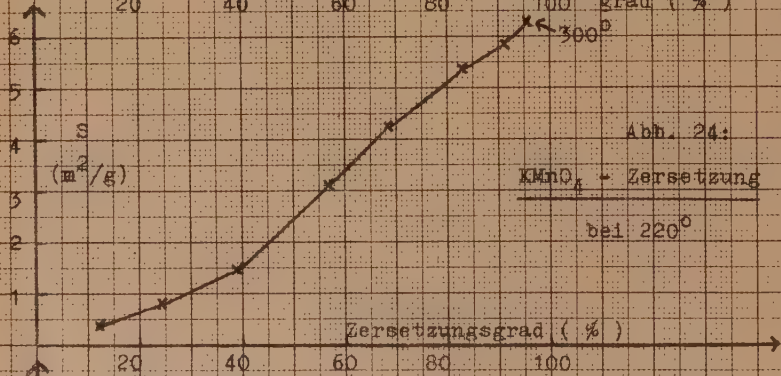
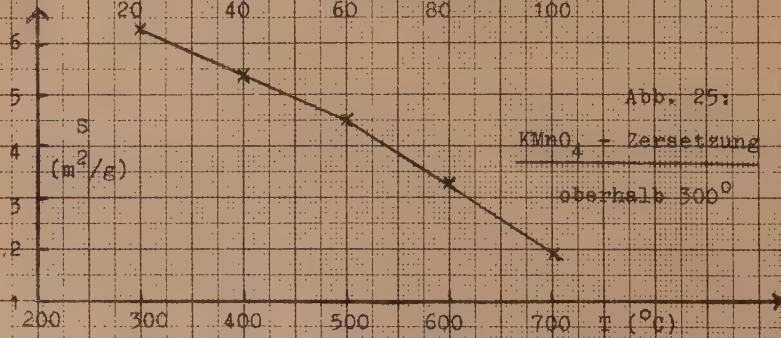
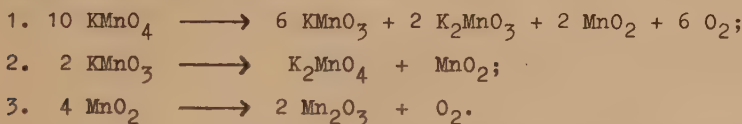


Abb. 25: KMnO_4 - Zersetzung oberhalb 300°



Das Pulver sinterte schon bei 155° unter Schwarzfärbung etwas zusammen, bei 275° war das Schüttvolumen schon ganz erheblich geschrumpft. Bei 36 % Zersetzung war die Schrumpfung noch mehr fortgeschritten und an der Oberfläche des Sinterkörpers waren schon weiße Silberteilchen zu sehen, die dann im weiteren Verlauf der Zersetzung zu einem silberweißen Klumpen zusammenbuden, dessen Oberfläche unmeßbar klein war und nur abgeschätzt werden konnte.

b) Die Permanganat - Zersetzung:



Es wurde ein p.a.-Präparat (Riedel-deHaën) in unzerkleinertem Zustand verwendet. Die Zersetzung wurde bei 220° vorgenommen. Der Zersetzungsgrad wurde wieder durch Gewichtsabnahme und Sauerstoffabgabe nach Gleichung 1 festgestellt. Nach vollständiger Zersetzung wurde die Temperatur noch erhöht, um die Reaktion unter Umständen noch weiter zu treiben (Gleichung 3).

Tab. 44: KMnO_4 (vgl. Abb. 24 und 25).

T (°C)	20	220	- - -	- - -	- - -	- - - -
Zeit (Min.)	0	77	121	169	230	282
S (m ² /g)	unmeßb.	0.35	0.78	1.47	3.12	4.21
O ₂ -Abgabe (Torr)	0	355	716	1230	1545	1990
Zersetzungs- grad (%)	0	12.1	24.4	38.9	57.2	68.7

T (°C)	220	-	300	400	500	600	700
Zeit (Min.)	340	+13 Std.	15 Std.	15	15	15	15
S (m ² /g)	5.36	5.85	6.31	5.36	4.51	3.23	1.9
O ₂ -Abgabe (Torr)	2407	2627	2746	-	-	-	-
Zersetzungs- grad (%)	83.0	91.0	95.5	8.9	20.8	33.9	65

Beim Beginn des Erhitzens zerplatzten die größeren Kristalle in kleinere unter lautem Knistern, bis schließlich ein feinkristallines Pulver vorlag, das sich äußerlich nur noch im langsamen Verschwinden der violetten Permanganat-Farbe veränderte.

Nach Moles und Crespi (Lit. 55) setzt oberhalb von 500° die weitere Zersetzung des Braunsteins nach Gleichung 3 ein. Dieser Vorgang war bei unserer Versuchsreihe bei 700° erst zu 65 % abgeschlossen. Ein noch weiteres Erhitzen wurde nicht vorgenommen, da das Quarzgefäß von dem Pulver merklich angegriffen wurde.

c) Deutung der Oberflächenveränderungen.

Ag₂O - Zerfall.

Nach Lewis (Lit. 56), der wohl zum ersten Mal heterogene autokatalytische Vorgänge eingehender untersuchte, gehört der Silberoxyd-Zerfall zu dieser Reaktionsart. Er geht bei 325° mit ausreichender Geschwindigkeit vor sich und soll angenähert nach folgender Gleichung verlaufen, welche den einfachsten Fall der Autokatalyse wiedergibt:

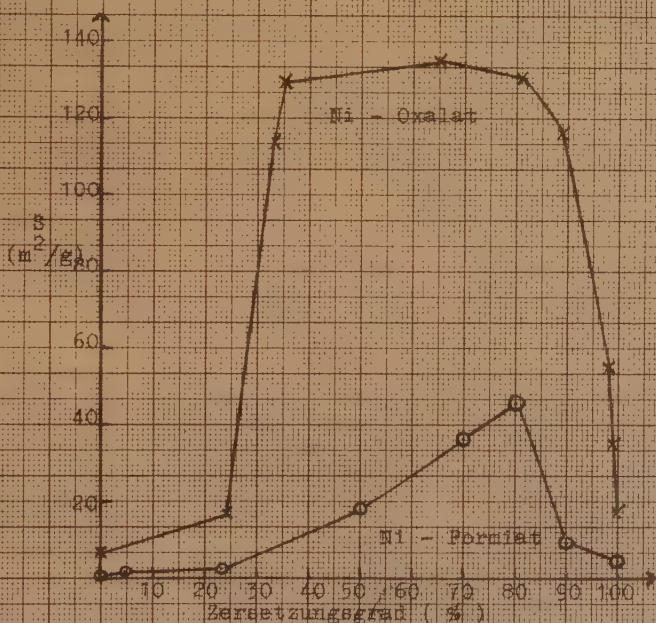
$$\frac{dx}{dt} = \frac{K \cdot e^{K \cdot t}}{(1 + e^{K \cdot t})^2}, \text{ wobei } K = \text{eine Konstante} \\ \text{und } t = \text{Zeit.}$$

Diese Gleichung leitet sich aus der Voraussetzung ab, daß die maximale Geschwindigkeit gerade beim halben Umsatz erreicht ist. Der Mechanismus eines solchen Prozesses besteht darin, daß sich während der Inkubationsperiode an der Oberfläche der Kristalle Keime der neuen Verbindung bilden, die dann nach innen wachsen. Bis zu dem Moment, wo sich die wachsenden Keime berühren, steigt die Geschwindigkeit bis zu einem Maximum an, um dann mehr oder weniger schnell abzufallen. Der autokatalytische Anstieg verläuft oft nach einem kubischen Zeitgesetz, wie z.B. Riethmayer (Lit. 57) zeigen konnte; es wurden jedoch auch alle möglichen anderen Ordnungen für derartige Reaktionen gefunden.

Während des Keimwachstums kann bei solchen autokatalytischen Zersetzungsprozessen vorübergehend eine starke Oberflächenver-

größerung eintreten, wie in der Diplomarbeit am Oxalat- und Formiat-Zerfall gezeigt werden konnte (Abb. 26).

Abb. 26



Es wurde damals versucht, einen Zusammenhang zwischen der Oberflächenveränderung und einem einfachen Zeitgesetz zu finden, was jedoch nicht gelang. Das ist auch einleuchtend, denn der Reaktionsgeschwindigkeit proportional ist sowohl die Phasengrenzfläche wie auch die 1. Ableitung der inneren Oberfläche des Reaktionsproduktes, wie später gezeigt werden wird. Beide Flächen werden jedoch mit der B.E.T.-Messung erfaßt.

Beim Ag_2O konnte ein solcher Oberflächenvergrößerungseffekt auch nicht beobachtet werden (Abb. 23), sondern nur ein stetiger, sehr steiler Abfall der Oberflächengröße. Der Grund hierfür liegt darin, daß bei der relativ hohen Reaktionstemperatur (335°) die entstehenden Silberteilchen schon sofort nach ihrer Bildung so stark zusammensintern (Tammann-

Temperatur 135°), daß das oberflächenreiche Gerüst von Reaktionsprodukten, welches im Fall der Oxalat-Zersetzung so stabil war, daß es erfaßt werden konnte, hier sofort zusammenbricht.

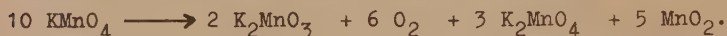
Permanganat-Zerfall.

Durch die Arbeit von Roginski und Schulz (Lit. 58) wurde eindeutig festgestellt, daß es sich beim Permanganat-Zerfall ebenfalls um einen autokatalytischen Vorgang handelt im Gegensatz zu der Meinung von Hinshelwood und Bowen (Lit. 59), daß die Selbstzerkleinerung der Kristalle die physikalische Ursache der Selbstbeschleunigung sei. Bis zum Maximum der Geschwindigkeit soll folgendes kubische Zeitgesetz gelten:

$$K = \frac{x_t^{1/3} - x_{t_0}^{1/3}}{t - t_0}, \text{ wobei } x_t \text{ das nach der Zeit } t \text{ entwickelte Sauerstoffvolumen}$$

darstellt.

Da die Zersetzung nach recht komplizierten Gleichungen verläuft, ist es nicht möglich, mit Hilfe der Kinetik auf den Mechanismus der Reaktion zu schließen. So gaben Askenasy und Solberg (Lit. 37) folgenden Reaktionsverlauf an:



Sie postulierten dabei, daß der gebildete Braunstein mit dem Manganat eine neue chemische Verbindung bilden würde. Sackur und Bahr (Lit. 38) dagegen nahmen an, daß das Manganat mit dem Manganit eine feste Lösung geben würde. Sie bewiesen auch, daß wirklich 5 Mole Braunstein entstehen, denn die oberhalb 500° durch Übergang in Mn_2O_3 freigesetzte Sauerstoffmenge stimmt damit gut überein. Holluta (Lit. 39) kam schließlich zu dem Ergebnis, daß zunächst nur 2 Mole Braunstein sowie KMnO_3 entstehen (siehe Gleichung 1), welches sich dann zu K_2MnO_4 unter Neubildung von 3 Molen Braunstein umsetzt (Gleichung 2).

Das t^3 -Gesetz von Roginski konnte von uns bestätigt werden. Trägt man nämlich die dritte Wurzel der gebildeten Sauerstoffvolumina gegen die entsprechenden Zeiten auf (Abb. 27a und b), so kommen die Punkte bis zu einem Umsatz von 39 % auf eine Gerade zu liegen (Pkt. III der Abb. 27b). In der Abb. 27b ist zunächst die Inkubationsperiode zu erkennen, die bei dieser Temperatur ca. 25 Min. beträgt. Darin ist allerdings auch

Abb. 27a.

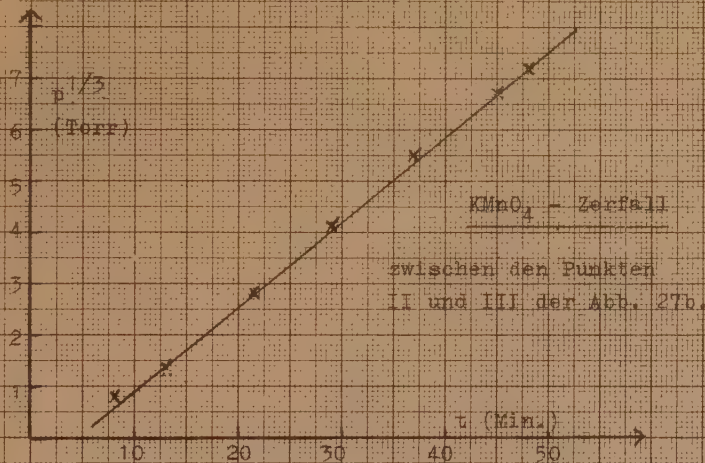
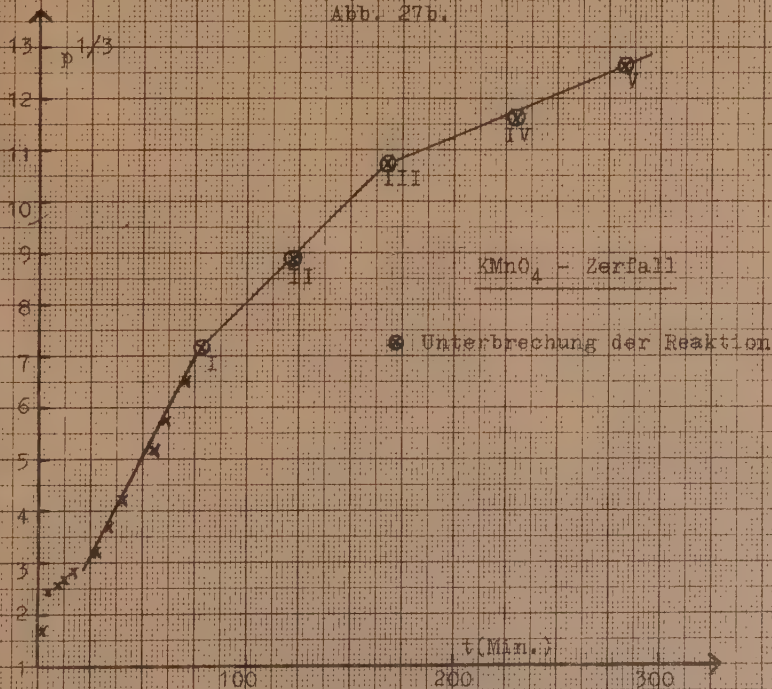


Abb. 27b.



die Zeit enthalten, welche das Gefäß mit der Substanz (Einwaage 7 g) zum Erwärmen benötigt. Nach diesem Abschnitt liegen die Punkte bereits auf einer Geraden, die Geschwindigkeit verläuft also nach dem t^3 -Gesetz. Da bei den bezeichneten Punkten die Reaktion jeweils unterbrochen wurde, und nach der B.E.T.-Messung die Probe erst wieder erwärmt und die Reaktion in Gang gebracht werden mußte, kommt es beim Punkt I zu einem Knick der Geraden, also zu einer scheinbaren Verlangsamung der Geschwindigkeit. Da dieser Fehler bei den folgenden Punkten derselbe ist, darf man wohl annehmen, daß er sich heraushebt, daß also bis zum Punkt III tatsächlich das gleiche Geschwindigkeitsgesetz gilt (den Bereich zwischen zwei Unterbrechungspunkten zeigt die Abb. 27a). Erst nach diesem Punkt tritt eine deutliche Verlangsamung ein, was sich in einem starken Knick der Geraden äußert.

Der Umsatz von 39 %, bis zu dem das kubische Zeitgesetz erfüllt ist, liegt etwa in dem Bereich, in dem die nach innen wachsenden Keime sich gegenseitig zu beeinflussen beginnen. Daß dieser Wert sinnvoll ist, zeigt auch folgende Berechnung, die jedoch als Überschlagsrechnung nur größenordnungsmäßig gelten kann. Hauptvorbehalt ist der inhomogen-disperse Zustand des Kristallpulvers. Der unter dem Mikroskop ausgemessene Kornradius R stellt nur einen Mittelwert dar.

Aus der Gleichung:
$$n = \frac{1}{\pi \cdot R^2 \cdot (\sqrt[3]{K-1} + 1)^2}$$
,

(eine Ableitung ist bei Riethmayer (Lit. 57) gegeben)

wobei n = die Anzahl der Keime pro cm^2 , K = der Umsatz und R = der Kornradius,

errechnet sich für $K = 0.39$ und $R = 10^{-3}$ cm für n ein Wert von:

$$\underline{n = 6 \cdot 10^7.}$$

Der Keimradius errechnet sich folgendermaßen:

$r = R - R_1$, wobei R_1 der Radius der Kugel des nicht umgesetzten Volumens ist.

Es gilt: $R_1 = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \cdot V_r}$ und $V_r = V_g - V_u$,

wobei V_u = umgesetztes Volumen, V_g = Gesamtvolumen,

V_r = Volumen der Keimhalbkugeln;

$$\left(\frac{v_u}{v_g} = 0.39 \text{ und } v_g = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \right).$$

Diese Rechnung ergibt für r:

$$r = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm.}$$

Aus diesem Wert läßt sich nun zur Kontrolle noch auf einem anderen Weg n berechnen:

$$r = \sqrt{\frac{1}{\pi \cdot n}} \quad ; \text{ hier erhält man für}$$

n: $n = 2 \cdot 10^7$ in befriedigender Übereinstimmung mit dem oben erhaltenen Wert.

$$\text{Aus } r = \frac{2 R}{\sqrt{z}} \quad (\text{Ableitung: Keimoberfläche})$$

$$= \frac{4 \cdot \pi \cdot R^2}{z} = \pi \cdot r^2$$

erhält man noch die Keimzahl pro Korn. In diesem Fall ist

$$z = 178, \quad \text{was einen vernünftigen Wert}$$

darstellt.

Bezeichnet man z als die Zahl der Halbkugeln vom Radius r, welche im Reaktionsvolumen Platz haben, so kommt man zu folgender Gleichung:

$$z = \frac{v_u}{2/3 \cdot \pi \cdot r^3}.$$

r ist aber auch der Radius der Kreise der Keime auf der Kugeloberfläche: $z = 4 \cdot \pi \cdot R^2 \cdot n$.

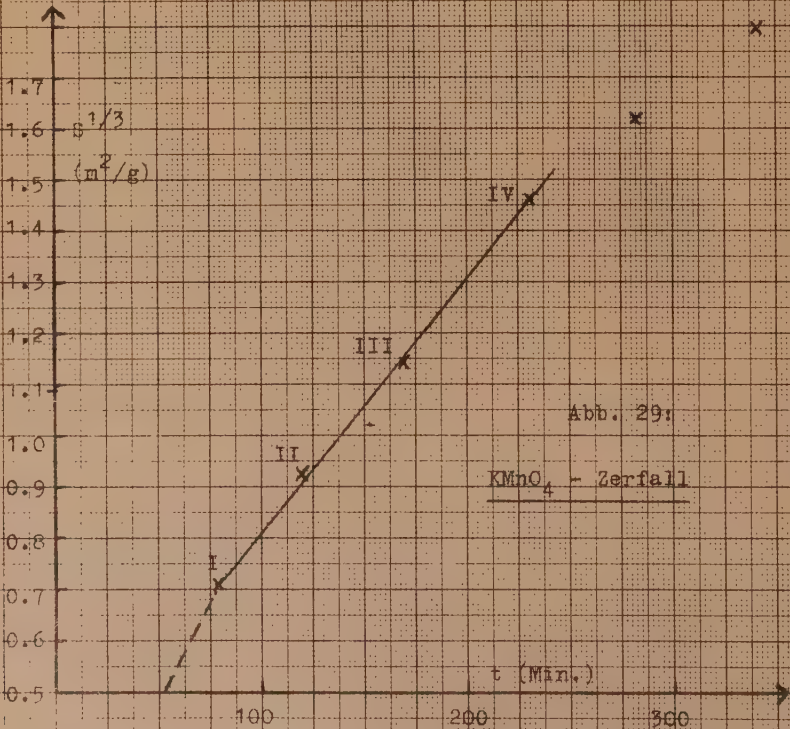
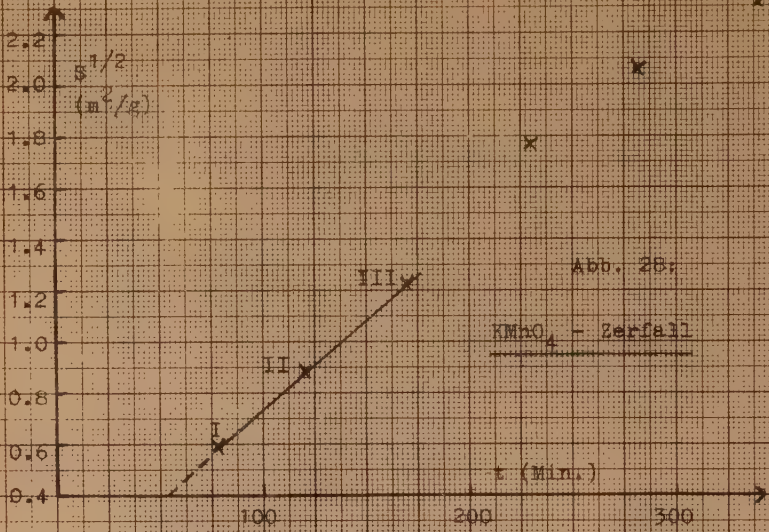
Durch Gleichsetzung erhält man:

$$r^3 = \frac{R \cdot K}{2 \cdot \pi \cdot n}.$$

Für r ergibt sich auf diesem Weg: $r = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$, in guter Übereinstimmung mit dem oben erhaltenen Wert.

Der Keimabstand beträgt dann: $2 r = 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$, was im Größenbereich des Schichtabstandes zwischen den Gleitlamellen der Kristalle liegt, ein weiterer Hinweis dafür, daß die Lamellengrenzen die Stellen sind, wo bevorzugt Keimbildung stattfindet.

Was nun die Oberflächenveränderungen im Verlauf der Zerset-



zung betrifft, so ist aus der Abb. 24 eine ständige Zunahme zu ersehen. Im Gegensatz zum Oxalat-Zerfall jedoch, wo vor der Vollendung der Reaktion wieder eine starke Oberflächenabnahme eintrat infolge des starken Zusammensinterns des gebildeten Nickels, bleibt eine solche Abnahme hier überhaupt aus. Offenbar ist die Reaktionstemperatur (220°) zu niedrig, als daß die gebildete Oberfläche des Braunsteins und Mangans durch Sintereffekte verkleinert werden könnte. Sogar beim Steigern der Temperatur auf 300° vergrößert sich die Oberfläche noch etwas, da die Reaktion, die bis 220° nicht quantitativ zu Ende gegangen war (nur 91 % Umsatz), jetzt noch vervollständigt wird (95.5 % Umsatz). Erst beim weiteren Steigern der Temperatur setzt die übliche monotone Oberflächenabnahme infolge Sinterns der Teilchen ein (Abb. 25).

Auch hier wurde wie schon beim Oxalat-Zerfall versucht, einen Zusammenhang der Oberflächenveränderung mit der Reaktionsgeschwindigkeit zu finden. Es gibt hierfür zwei Möglichkeiten:

1.) Es wird nur die Phasengrenzfläche gemessen.

Dann muß die Oberfläche S proportional r^2 sein (r = Keimradius). Es gilt: $x = k \cdot t^3$;

$\frac{dx}{dt} = 3k \cdot t^2$. Da die Wachstumsgeschwindigkeit der Keime konstant angenommen wird, also $r \sim t \sim x^{1/3}$ ist, muß also sein:

$$r^2 \sim x^{2/3} \text{ und } r^2 \sim S \sim k \cdot t^2 \sim \frac{dx}{dt}.$$

2.) Es wird die innere Oberfläche des Reaktionsproduktes gemessen.

Hier wäre die Oberfläche $S \sim r^3$. Da auch hier $r^3 \sim x$, gilt also:

$$S \sim k \cdot t^3$$

und: $\frac{dx}{dt} \sim k \cdot t^2 \sim \frac{dS}{dt}$.

In den Abb. 28 und 29 wurde nun die Zeit einmal gegen $S^{1/2}$, das andere Mal gegen $S^{1/3}$ aufgetragen. Es zeigte sich, daß in beiden Fällen in bestimmten Bereichen Gerade resultieren. Man darf also wohl annehmen, daß sowohl die Phasengrenzfläche wie

auch die innere Oberfläche des Reaktionsproduktes gemessen wird. Die Tatsache, daß auch noch der Punkt IV bei 57 % Umsatz auf einer der Geraden liegt, wo das kubische Zeitgesetz schon gar nicht mehr gilt, zeigt außerdem, daß ein einfacher Zusammenhang zwischen Oberflächengröße und Reaktionsgeschwindigkeit nicht ohne weiteres gegeben ist.

D. Schlußfolgerungen.

An den von uns untersuchten Systemen von Reaktionen im festen Zustand konnten also keine oder nur sehr geringe aktive Zwischenzustände beobachtet werden, die sich durch eine Vergrößerung der B.E.T.-Oberfläche bemerkbar machen. Das betrifft auch den Fall, wo eine solche Vergrößerung eintritt (Permanganat-Zersetzung), die jedoch nur darauf zurückzuführen ist, daß das Reaktionsprodukt eine größere Oberfläche besitzt als die Ausgangssubstanz. Wir müssen daher daraus den Schluß ziehen, daß die von Marhenkel und Köhler beobachteten Oberflächenmaxima bei der Spinell-, Wolframat- und Molybdat-Bildung sowie bei einigen doppelten Umsetzungen (z.B. $\text{BaO} + \text{PbCl}_2 \longrightarrow \text{BaCl}_2 + \text{PbO}$) nicht den Regelfall bei Reaktionen im festen Zustand darstellen. Es müssen wohl einige besonders günstige Voraussetzungen zusammentreffen, damit es bei der Oberflächenaktivierung, die zweifellos bei der beginnenden Oberflächendiffusion oder Gitterauflockerung auch gegeben ist, auch wirklich zur Ausbildung einer größeren geometrischen Oberfläche kommt. Die Aktivierungserscheinungen, die sich in den Arbeiten von Hüttig regelmäßig in einer Verstärkung der Adsorptionseigenschaften kundtun, sind also in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle auch nur eine Verbesserung der Qualität der adsorbierenden Stellen.

Zusammenfassung.

Es wurde bei einigen Reaktionen im festen Zustand die Abhängigkeit der Oberflächengröße der Pulvergemische von der Voerhitzungstemperatur mit der B.E.T.-Methode untersucht.

Zunächst wurde die Legierungsbildung einiger Metallpulvergemische verfolgt. Dabei wurde unterschieden zwischen Systemen mit lückenloser Mischkristallbildung (Co-Ni und Co-Fe), solchen mit intermetallischen Phasen (Co-W, Fe-W und Co-Cr) und solchen ohne jede Mischbarkeit (Cu-W). In einigen Fällen konnte an Hand von Debye - Scherrer -Aufnahmen gezeigt werden, daß die starke Oberflächenabnahme, die bei einer bestimmten Temperatur eintritt, den Beginn einer Reaktion anzeigt.

Bei einem zweiten Reaktionstyp, nämlich der Reduktion eines Metalloxyds durch ein unedleres Metall trat im Fall von CuO-Fe dieselbe Erscheinung auf, nicht so ausgeprägt aber bei WO₃-Fe.

Sehr deutlich jedoch war dieser Effekt bei einem dritten Reaktionstyp, der Reduktion von Fe₂O₃ mit Kohlenstoff. Da hier durch die Reaktion die große Oberfläche der Aktivkohle verbraucht wird, ist der Reaktionsbeginn scharf an dem starken Oberflächenabfall zu erkennen. Röntgenaufnahmen zeigten, daß die Reduktion zunächst quantitativ zu FeO führt, bevor weitere Reduktion zu Fe einsetzt.

Auch bei einer vierten Reaktionsart, der autokatalytischen Zersetzung von Ag₂O und von KMnO₄ wurde schließlich gefunden, daß die Oberflächengröße im Verlauf der Reaktion zum großen Teil von den Sintereigenschaften des Reaktionsproduktes abhängig ist: Im Fall des Ag₂O nimmt sie sehr stark ab, da das gebildete Ag sehr schnell zusammensintert, beim Permanganat-Zerfall dagegen steigt sie an, da der gebildete Braunstein eine große Oberfläche besitzt und bei der niedrigen Reaktionstemperatur von 220° noch nicht sintert.

Bei diesen autokatalytischen Reaktionen konnte ein einfacher Zusammenhang zwischen der Oberflächengröße und der Reaktionsgeschwindigkeit nicht gefunden werden, da sowohl die Phasengrenzfläche wie auch die innere Oberfläche der Reaktionsprodukte gemessen wird.

Aktive Zwischenzustände im Hüttig'schen Sinn könnten in keinem der Fälle mit Sicherheit gefunden werden. Lediglich einige sehr schwach ausgeprägte Maxima wurden als derartige Zustände gedeutet.

Literaturverzeichnis

1. G.Tammann u. Q.A.Mansuri Z.anorg.allg.Chem.126,119(1923)
2. G.Tammann Z.angew.Chem.135,49(1924);
Z.anorg.allg.Chem.160,101(1927)
3. J.A.Hedvall u. J.Heu- Z. anorg.allg.Chem.135,49(1924)
berger
4. J.A.Hedvall, Hedin Z.anorg.allg.Chem.212,84(1933)
u. Andersson
5. G.F.Hüttig in G.-M.Schwab, Handbuch der
Katalyse, Band 6, S.318ff.,
Wien 1943
6. K.Lichtenecker Z.Elektrochem.48,601(1942)
7. H.R.Thirsk, E.J.Whitmore Trans.Far.Soc.36,862(1940)
8. G.F.Hüttig Koll.-Z.96,227(1941)
9. O.Hahn u. V.Senftner Z.phys.Chem.A 170,210(1934)
10. F.Paneth u. W.Vorwerk Z.phys.Chem.101,445(1922)
11. K.Starke Z.phys.Chem.B 37,81(1937)
12. H.Marhenkel Dissertation, Univ.München 1956
13. W.Köhler Dissertation, Univ.München 1958
14. S.Brunauer u. P.H.Emmett J.Am.Chem.Soc.56,35(1934);
57,1754(1935)
15. S.Brunauer, P.H.Emmett J.Am.Chem.Soc.59,310(1937);
u. E.Teller 59,1553(1937); 59,2682(1937);
60,309(1938)
16. S.Brunauer, W.E.Deming, J.Am.Chem.Soc.62,1723(1940)
L.S.Deming u. E.Teller
17. S.Brunauer The Adsorption of Gases and
Vapors, London 1945
18. P.H.Emmett in Catalysis, Band 1, S.57,
New York 1954
19. W.D.Harkins u. G.J.Jura J.Am.Chem.Soc.66,1366,919
u. 1362(1944)
20. S.J.Gregg J.Chem.Soc.696(1942)
21. T.L.Hill in Advances of Catalysis, Band
4, S.211ff., New York 1952
22. I.Langmuir J.Am.Chem.Soc.38,22(1916);
40,1361(1918)
23. T.L.Hill J.Chem.Phys.14,263(1946);
17,772(1949)

24. W.C.Walker, A.C.Zettle- J.Phys.Coll.Chem.52,58(1948)
moyer
25. T.L.Hill J.Chem.Phys.18,246 u.791(1950)
26. R.B.Anderson u. W.K.Hall J.Am.Chem.Soc.70,1727(1948)
27. G.D.Halsey J.Am.Chem.Soc.73,2693(1951)
28. G.F.Hüttig Monatsh.78,177(1948)
29. T.L.Hill J.Am.Chem.Soc.72,5347(1950)
30. A.G.Nasini u. G.Saini in Handbuch der Katalyse, Band
5, S.65ff., Wien 1957
31. G.F.Hüttig, H.Schreiner Koll.-Z.119,157(1950)
u. R.Klein
32. G.F.Hüttig u. H.H.Bludau Z.anorg.allg.Chem.250,36(1942)
33. P.Hersch J.Inst.of Metals 86,509(1958)
34. R.v.Ammon Diplomarbeit,Univ.München 1959
35. S.Brunauer u. P.H.Emmett J.Am.Chem.Soc.62,1732(1940)
36. W.Ludwig Dissertation, Univ.München 1959
37. P.Askenasay u. Solberg Nernstfestschrift, S.53,
Halle 1912
38. F.Bahr u. O.Sackur Z.anorg.Chem.73,101(1912)
39. J.Holluta Z.phys.Chem.115,143(1925)
40. P.Trambouze Bull.Soc.Chim.1752(1956)
41. P.Trambouze u. B.Imelik J.Chim.Phys.51,9(1954)
42. G.Brauer Handbuch d.präpar.anorg.
Chemie, Stuttgart 1954
43. G.Durst Metal Progress 51,97(1947)
44. M.Hansen Constitution of Binary Alloys,
New York 1958
45. F.Lihl, H.Wagner u. Z.Elektrochem.56,619(1952)
P.Zemsch
46. J.H.Long, J.C.W.Frazer u. J.Am.Chem.Soc.56,1101(1934)
E.Ott
47. G.F.Hüttig Koll.-Z.104,189(1943)
48. G.F.Hüttig Z.anorg.allg.Chem.237,209(1938)
49. O.Glemser u. H.Sauer Z.anorg.Chem.252,144(1943)
50. E.Ebert u. H.Flasch Z.anorg.Chem.217,95(1934)
51. N.C.Ganguli, K.A.Kini J.phys.Chem.62,1604(1958)
u. A.Lahiri
52. K.Kirmreuther Dissertation, Univ.München 1958
53. G.Hägg Z.phys.Chem.B 29,95(1936)

54. R.Haul u. Th.Schoon Z.phys.Chem.B 44,216(1939)
55. E.Moles u. M.Crespi Z.phys.Chem.100,337(1922)
56. G.Lewis Z.phys.Chem.52,310(1905)
57. S.Riethmayer Dissertation, Univ.München 1956
58. S.Roginski u. E.Schulz Z.phys.Chem.A 138,21(1928)
59. C.N.Hinshelwood u. Phil.Mag.(6)40,569(1920)
E.J.Bowen

L e b e n s l a u f

Am 14. Januar 1933 wurde ich in München als Sohn des damaligen Amtsgerichtsrats Dr. Wilhelm von Ammon und seiner Ehefrau Christine geb. Koch geboren. Dort besuchte ich vier Jahre lang die Volksschule. Sodann trat ich in das Humanistische Gymnasium Rosenheim ein, an dem ich im Jahre 1952 schließlich das Abitur ablegte, nachdem meine Schulzeit dort allerdings einige Male unterbrochen worden war: Kurz vor Kriegsende durch einen Aufenthalt bei meinen Eltern in Neubrandenburg (Mecklenburg) und von 1950 bis 1951 durch einen einjährigen Aufenthalt am Lewis and Clark College in Portland-Ore. (USA).

Nach einem halbjährigen Werksemester beim Evangelischen Studienwerk in Villigst begann ich mein Studium der Chemie zunächst in Erlangen. Nach vier Semestern wechselte ich an die Universität Heidelberg über, wo ich das Vordiplom ablegte. Im Wintersemester 1956/57 zog ich schließlich an die Universität München und absolvierte dort im April 1958 die Diplom-Hauptprüfung. Darnach wurde ich in das Physikalisch-Chemische Institut aufgenommen, wo ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab die Diplomarbeit und vorliegende Doktorarbeit anfertigte.

